UEBER EINIGE DERIVATE DES METHYLENCAMPHERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE.

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

MARTIN ISELIN

AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1916.

UEBER EINIGE DERIVATE DES METHYLENCAMPHERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE.

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

MARTIN ISELIN

AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1916.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 16. Dezember 1915.

Prof. Dr. **J. Landmann,**
Dekan.

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung.	
Allgemeine und besondere Aufgabe	5—6
Ausführung.	
I. Theoretischer Teil	7—21
A. Chemisches	7—15
B. Optisches	15—21
II. Experimenteller Teil	22—77
A. Ausgangsprodukte	22—31
B. Ungesättigte Derivate des Methylencamphers	32—73
a) Aliphatische Reihe	32—51
b) Aromatische Reihe	51—73
(Anhang.)	
C. Gesättigte Derivate des Methylencamphers	73—77
Schluss.	
Zusammenstellung der Resultate	78—79
Curriculum vitae.	

Einleitung.

Im letzten Jahrzehnt sind von Rupe und seinen Schülern im hiesigen Laboratorium eine grosse Zahl Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischer Aktivität organischer Verbindungen ausgeführt worden.

Der Leitgedanke bei allen diesen Arbeiten war nach wissenschaftlichen Methoden Beobachtungsmaterial herzustellen, an dem die chemischen und physikalischen Erscheinungen verglichen und daraus die gesetzmässigen Zusammenhänge zwischen chemischer und physikalischer Energie erkannt werden können.

Die gewaltige Fülle der Tatsachen, welche besonders die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts den exakten Naturwissenschaften gebracht hat, stellt die Nachkommen vor die Aufgabe, aus dem Wirrnis der Erscheinungsformen der Kraft das Gemeinsame und Gesetzmässige herauszufinden und so der Antwort auf die zentrale Frage aller Wissenschaft, der Frage nach dem Wesen der Kraft, näher zu kommen.

In diesen weiten Rahmen soll auch die vorliegende Arbeit gestellt sein.

Meine engere Aufgabe bestand darin, die Untersuchungen von Rupe[1]) über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen fortzusetzen. Im vorliegenden Falle war die Einwirkung gewisser Gruppen auf ein System mit

[1]) I. Abhandlung, Annalen d. Ch. 327, 157 (1903); II. Abhandlung, ibid. 369, 311 (1909); III. Abhandlung, ibid 373, 121 (1910); IV. Abhandlung, ibid. 395, 87 (1912); V. Abhandlung, ibid. 395, 136 (1912); VI. Abhandlung, ibid. 398, 372 (1913); VII. Abhandlung, ibid. 402, 149 (1913).

einer konjugierten Doppelbindung und einem asymmetrischen Kohlenstoffatome zu studieren.

Diesen Forderungen entsprechend wurde als Ausgangsmaterial der Oxymethylencampher gewählt, und durch Ersatz der Hydroxylgruppe — oder vom Methylencampher aus betrachtet durch Ersatz eines der beiden Wasserstoffatome — konnten in den Kern eine Reihe aliphatischer und aromatischer Reste eingeführt und so Körper erhalten werden, deren Reindarstellung und optische Untersuchung auf anderem Wege kaum gelungen wäre.

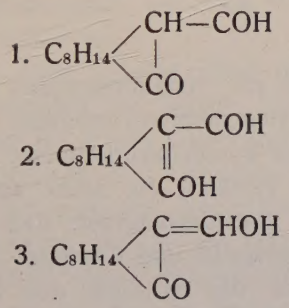
I. Theoretischer Teil.

A. Chemisches.

a) Oxymethylencampher.

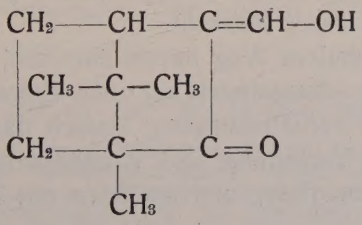
Bei seinen Versuchen in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat den Ameisenäther mit Ketonen reagieren zu lassen glaubte *Claisen*[1]) einfache Formylderivate erhalten zu haben.

Gemeinsam mit *A. W. Bishop* und *W. Sinclair* hat dann *L. Claisen*[2]) den Nachweis erbracht, dass dem früher als „Formylcampher" oder „Campheraldehyd" bezeichneten Körper von den drei Formeln



die letzte zukommt.

Unter Zugrundelegung der *Bredt*'schen Campherformel[3]) musste also dem Oxymethylencampher folgende Konstitution zukommen:

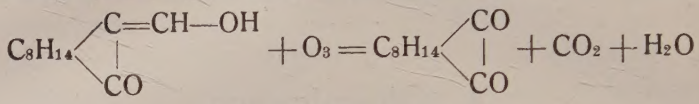


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 533 (1889). Vgl. die Litteraturzusammenstellung in den Ann. d. Ch. 281, 306 (1894).

[2]) Ann. d. Ch. 281, 314 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3047 (1893).

Mit dieser Formel stand neben vielen andern Faktoren auch die Bildung des Campherchinons bei der Oxydation des Oxymethylencamphers mit Chromsäure im Einklange:

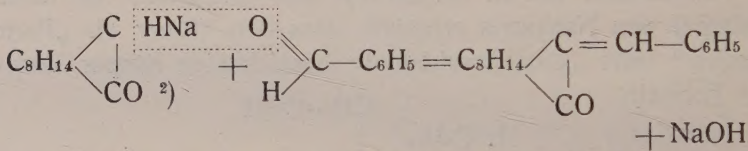


b) Methylencampherderivate.

1. Darstellung.

Zur Darstellung unsrer Methylencampherderivate konnten hauptsächlich drei verschiedene Verfahren in Frage kommen.

1. Man konnte den Weg, den *Haller*[1]) bei der Darstellung des Benzalcamphers eingeschlagen hatte,



weiter verfolgen und mit Natriumcampher und Aldehyden Abkömmlinge des Methylencamphers erhalten. Waren jedoch beim Benzylidencampher die Versuchsverhältnisse sehr einfach gewesen, so gestaltete sich für *Haller*[3]) die Sache schon wesentlich komplizierter, als er aus Natriumcampher, den er in einem Wasserstoffstrome aus Natriumamid und Campher dargestellt hatte, und Hexahydrobenzaldehyd die Synthese des Hexahydrobenzylidencamphers bewerkstelligte. Dazu kam für uns noch der Umstand, dass sich die betreffenden Aldehyde z. T. nicht oder nur äusserst schwer darstellen lassen. Für aliphatische Aldehyde fiel diese Methode sowieso ausser Betracht.

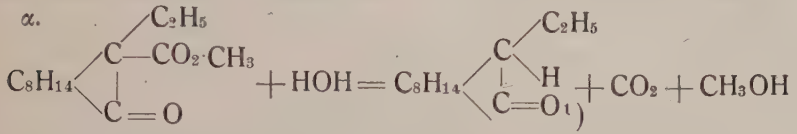
2. Auf einen andern Weg haben ebenfalls *Haller*[4]) und *Minguin* hingewiesen. Ausgehend von den Estern der Camphocarbonsäure, die sich verhältnismässig einfach darstellen lassen, erhielten sie durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung Alkylcampher, bromierten diese, und spalteten mit alkoholischem Kali

---

[1]) Compt. rend. 112, 1493 (1891).
[2]) Der Uebersichtlichkeit halber wird diese Natriumcampherformel gegeben.
[3]) Compt. rend. 142, 317 (1906).
[4]) Compt. rend. 138, 578 (1904).

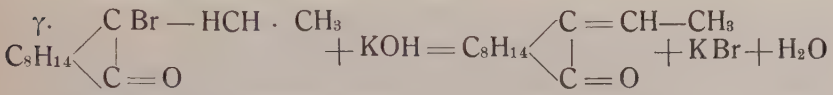
Bromwasserstoff ab. Beim Aethylidencampher, den die beiden Autoren nach dieser Methode darstellten, ging also die Reaktion in folgenden Stufen vonstatten:

α.



β. Bromierung des Aethylcamphers.

γ.



Ein Blick auf dieses komplizierte Entstehungsbild genügt um zu zeigen, worin die Schwäche dieser Darstellungsmethode liegt, und wir fanden denn auch beim Vergleich unserer Resultate mit den *Haller*'schen Angaben beim Aethylidencampher sowohl in Bezug auf den Aggregatzustand als auch auf das optische Verhalten wesentliche Unterschiede[2]).

3. Schon *Brühl*[3]) hatte gezeigt, dass der o—Bromcampher für Synthesen nach *Grignard* ein relativ brauchbares Ausgangsmaterial bildete. So stellte er mit gutem Erfolge aus 1 Mol Bromcampher, 1 Atom Magnesium und 1 Mol Essigester Acetylcampher dar. Da es uns nun gelungen war, den Oxymethylencampher mit Thionylchlorid zu chlorieren und so im Gegensatze zu früheren Forschern *(Claisen, Brühl)* einen halogenierten Methylencampher in trefflicher Ausbeute zu erhalten, so lag es nahe, die gerade für optische Untersuchungen so fruchtbare *Grignard*'sche Reaktion zur Darstellung unsrer Derivate zu Hilfe zu nehmen. Dabei waren einfache Versuchsbedingungen und optisch reine Körper zu erwarten.

---

[1]) Aethylcampher wurde auch von Baubigny aus Natriumcampher und Jodäthyl erhalten. Zeitschr. f. Ch. 1866, 407; 1868, 298; vgl. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3707, 3383 (1891).

[2]) Eine weitere Darstellungsmethode Hallers [Compt. rend. 142, 1309 (1906)] erwähne ich hier mehr der Vollständigkeit halber. Für die Darstellung des Isobutyl- und Propylcamphers oxydierte er das Isobutyl- resp. Propylcamphol. Durch Bromierung und Bromwasserstoffabspaltung in der oben geschilderten Weise konnten dann die entsprechenden ungesättigten Derivate erhalten werden. Doch hegte Haller selbst hinsichtlich der Reinheit des so gewonnenen Propylidencamphers Zweifel, die, wie die Beobachtungen bei dem von uns dargestellten Propylidencampher ergaben, sehr berechtigt waren.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, I. 748 (1904).

Die ersten Versuche [1]), analog dem Bromcampher mit Methylencampherchlorid und Magnesium eine normale Magnesiumverbindung zu erhalten, schlugen fehl, und erst durch eine ganz eigentümliche Abänderung der *Grignard*'schen Reaktion gelang es die gesuchten Derivate zu gewinnen.

Wir hielten uns dabei an folgendes Schema (Beispiel Methylderivat):

α. $Mg + CH_3Br = Mg\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}$

β. $Mg\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix} + C_8H_{14}\begin{matrix}C=CHCl\\|\\C=O\end{matrix} = Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix} + C_8H_{14}\begin{matrix}C=CH-CH_3\\|\\C=O\end{matrix}$

Es gelang uns in fast allen Fällen den Reaktionsverlauf nach Gleichung β. zur Hauptreaktion zu machen, obgleich a priori eine ganz andere Reaktion zu erwarten war, nämlich die Anlagerung an die CO-Gruppe. Aber ich ging von der allen Chemikern, die sich mit Campher beschäftigen, bekannten Tatsache aus, dass die CO-Gruppe in diesem Keton sehr träge reagiert. Im allgemeinen verlief die Synthese in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe umso glatter, je höhere Reste wir auf den halogenierten Methylencampher einwirken liessen. Es erinnert dies an die Synthese von *Fittig-Würtz*, wo die Reaktion auch dann am besten verläuft, wenn die angewandten Kohlenwasserstoff-Halogenide möglichst hochmolekular sind.

2. Nebenreaktionen.

Wenn schon die Synthese der Methylencampherderivate in der Hauptsache nach der oben gegebenen Bildungsgleichung verlief, so zeigten doch die Ausbeuten, dass jene, unter Abrechnung aller üblichen Versuchsverluste, jedoch keineswegs quantitativ war. Auch die Bemühungen die Ausbeuten zu heben, führten nur sehr bedingt zum Ziele. So mussten noch Nebenreaktionen

[1]) Vgl. hier und später jeweils den betreffenden Abschnitt des experimentellen Teils.

bei der Synthese im Spiele sein. Aber obschon wir eifrig auf eine solche für unsre Versuchsanordnung und unsre homologen Reihen „typische“ fahndeten, konnten wir aus den wechselnd grossen Vor- und Nachläufen bei der Vacuumdestillation keine einheitlichen oder auch nur vergleichbaren Produkte erhalten. Die chlorhaltigen Vorläufe und die harzartigen Rückstände mussten also als eine Mischung verschiedenartiger Körper angesehen werden, die als Nebenreaktion durch Einwirkung der drei Komponenten Magnesium, Methylencampherchlorid und halogeniertes Alkyl resp. Aryl oder deren Kombination entstanden waren.

Bei mehreren Versuchen, bei denen mit grösseren Mengen gearbeitet wurde, und demgemäss grössere Quantitäten Vor- und Nachläufe abfielen, wurden diese gesondert untersucht. Wie jedoch aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, handelte es sich schliesslich nur um sehr geringe Mengen, wenn wirklich ein einheitliches Produkt erhalten werden konnte. Diese Erfahrungen bestärkten uns in der Annahme, dass neben der eigentlichen Hauptreaktion, die uns die gesuchten Körper lieferte, eine Reihe paralleler Reaktionen in wechselndem Masse laufen müssten.

Die Untersuchung dieser „Nebenprodukte“ wurde von uns insofern vernachlässigt, als wir nur festzustellen suchten, ob sie nicht einem zur Reihe des Methylencamphers ähnlichen oder homologen System angehörten. Wir verzichteten so vorläufig auf eine genaue Untersuchung, da uns in erster Linie nur die Methylencampherderivate interessierten und zudem das intensive Studium infolge der ausserordentlich schlechten Ausbeuten sehr grosse Mengen des kostbaren Ausgangsmaterials verschlungen hätte. Nur das sei erwähnt, dass unsre vorläufigen Resultate (Schmelzpunkt, Aussehen, Verhalten, Zusammensetzung) die Annahme wahrscheinlich machten, dass wir es mit ähnlichen hochmolekularen Körpern (Dicampherpinakonen, Dicamphenderivaten) zu tun hatten, wie sie *Oddo*[1]) durch Einwirkung von Natrium auf in Toluol gelösten Bromcampher, *Malgrem*[2]) und *Brühl*[3]) durch Reaktion von

[1]) Centr.-Bl. 1894, I. 37; ibid. 1897, I. 601. Vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1569 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2608 (1903); ibid. 35, 4030 (1902).

[3]) Ibid. 37, 746 (1904).

Magnesium mit Bromcampher in verschiedenen Solventien erhalten hatten. Auch der Allylkörper vom Sdpt.$_{13}$: 107—108°, wahrscheinlich ein Camphenderivat, das wir statt des gesuchten Allylmethylencamphers erhielten, scheint mit dem von *Malgrem* [1]) aus Allyljodid, Bromcampher und Magnesium dargestellten Körper Sdpt.$_{11}$: 125° in einiger Beziehung zu stehen.

Eine Ausnahme jedoch von diesen wechselnd erhaltenen Nebenprodukten machte das gelbe Körpergemisch, aus dem sich ein weisses Kristallpulver vom Schmpt. : 183—184° und gelbliche, schön ausgebildete, spiessige Kristalle vom Schmpt : 280—281° isolieren liessen. Dieses entstand, wenn man Methylencampherchlorid auf Magnesium in Aether oder weit besser in Aether-Benzollösung einwirken liess und musste also bei allen den Reaktionen der stete Begleiter sein, bei welchen sich — wie es oft vorkam — neben der ätherischen *Grignard*-Lösung noch überschüssiges Magnesium befand, das neben der Hauptreaktion mit Methylencampherchlorid zusammentreten konnte.

Wie wir bei den Diphenyl- und Diphenylmethanversuchen erfahren mussten, ist diese Phase umso ausgeprägter, je weniger reaktionsfähig das Methylencampherchlorid mit den zur Reaktion gelangenden Magnesiumalkylhalogeniden ist.

Diese Reaktion zwischen Methylencampherchlorid und Magnesium wird noch weiter unser Interesse beanspruchen.

3. Entfernung des Halogens.

Bei allen Synthesen der Methylencampherderivate erhielten wir im Vorlauf, oder sogar mit den Hauptfraktionen der Vacuumdestillation gemischt, halogenhaltige Körper. Wenn diese besonders in der aromatischen Reihe infolge der grossen Siedepunktsunterschiede durch Destillation oder durch Kristallisation mechanisch abgetrennt werden konnten, so fielen sie in der aliphatischen Reihe besonders lästig. Es konnte durch Umwandlung dieser halogenhaltigen Anteile in Oxymethylencampher gezeigt werden, dass sie in der Hauptsache aus unverändertem Methylencampher-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2627 (1903).

chlorid [1]) in Mischung mit geringeren Quantitäten von Nebenkörpern bestanden.

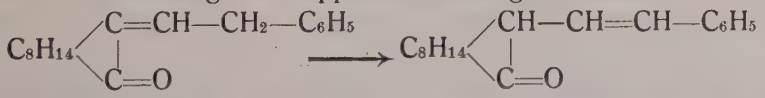
Die zur Beseitigung dieser störenden Beimengungen in grosser Zahl unternommenen Versuche ergaben kein für alle Derivate bequemes Schema, sondern wir suchten für jeden einzelnen Fall das Mittel oder die Kombination mehrerer Methoden, welche die Enthalogenisierung am vollständigsten und mit den geringsten Verlusten gestatteten.[2])

4. Ozonisation.

Die zur Konstitutionsbestimmung so ungemein wertvolle Methode der Ozonisation von *Haries* wendeten wir auch auf unsre Methylencampherderivate an. Unsere Erwartung, dass bei der Aufspaltung mit Ozon der eine Kontrahent analog den Versuchen *Claisens* [3]), der Oxymethylencampher mit Chromsäure oxydiert hatte, Campherchinon sein müsse, wurde nicht getäuscht. Dass in den von uns untersuchten Fällen des Iso-Amyliden- und Phenyläthylidencamphers neben Campherchinon Camphersäure gefunden wurde, hatte nichts Auffallendes, wenn man bedachte, dass diese einfach durch weitgehende Oxydation aus Campherchinon entstanden war.

Schwieriger dagegen gestaltete sich der Nachweis der Phenylessigsäure beim Benzylmethylencampher, und erst nachdem Ozonisationsversuche mit reiner Phenylessigsäure gezeigt hatten, dass diese dabei fast vollständig aufgespalten worden war, waren uns die geringen Mengen Ozonisationsprodukte, die von dem aromatischen Rest am Methylencampher herrührten, verständlich.

Bei der Oxydation des Benzylderivates aber war auch eine kleine Menge Benzoesäure entstanden. Das liesse auf eine teilweise Verschiebung der doppelten Bindung schliessen:



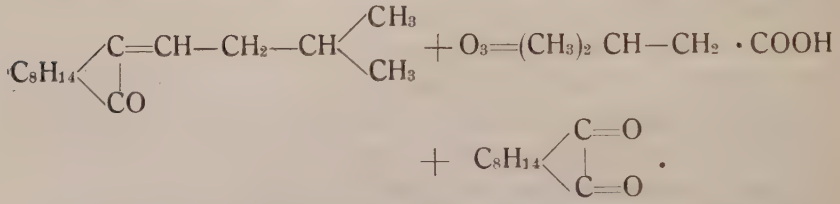
[1]) Wie schon oben angedeutet, sind es gerade diese unveränderten Methylencampherchloridanteile, die dann mit überschüssigem Magnesium in Reaktion treten. Da diese letztere Reaktion träge ist, so konnte bei der meistens kurzen Versuchsdauer das Methylcampherclorid sie nur teilweise eingehen.

[2]) Für Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

[3]) Ann. d. Ch. 281, 306 (1894); vgl. den Abschnitt a. des theoretischen Teils.

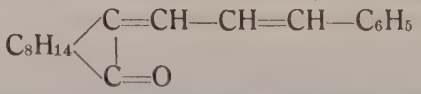
Doch ist kaum anzunehmen, dass das der Fall ist, da eine solche Verschiebung nicht nur in einem so kleinen Betrage erfolgt wäre. Zudem ist dieser Körper in optischer Beziehung einer der allernormalsten, was unmöglich wäre, wenn ein Gemisch vorläge. Viel wahrscheinlicher ist es, dass diese kleine Menge Benzoesäure von der Aufoxydation der Phenylessigsäure herrührt.

Die Ozonisation des Isobutylderivates verlief ganz normal:



Das war für uns ein Beweis, dass die eintretenden Reste im Methylencampherchlorid das Halogen substituiert hatten und sich nicht etwa an die Methylendoppelbindung oder an das Carbonylkohlenstoffatom angelagert hatten.

Mit diesem Konstitutionsbeweise standen alle anderen Erfahrungen völlig im Einklange, z. B. die chemische und optische Uebereinstimmung unsres Phenylderivates mit dem von *Haller* auf andrem Wege dargestellten Benzylidencampher; die Aehnlichkeit unsres Cyclohexylderivates mit dem Hexahydrobenzylidencampher *Hallers,* die Tatsache, dass unser reduzierter Phenylpropylidencampher mit dem von *Frisell* [1]) aus Cinnamalcampher



reduzierten Produkte bis auf Versuchsfehler identisch war, u. a. m.

5. Reduktionsprodukte.

Schon *Haller* hatte den Benzalcampher zu Benzylcampher [2]), den Hexahydrobenzylidencampher und Heptylidencampher [3]) zu den entsprechenden gesättigten Derivaten reduziert. Weil wir von diesen und den *Frisell*'schen Versuchen wussten, dass bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung die Car-

[1]) Diss. Basel 1904. S. 14, 52.
[2]) Compt. rend. 112, 1493 (1891).
[3]) Ebenda 142, 317 (1906).

bonylgruppe des Campherkerns intakt bleibt, so machte diese Operation keine Schwierigkeiten. Da wir immer mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam reduzierten und lieber hochmolekulare Nebenprodukte (Pinakone) als teilweise unveränderte Methylencampherderivate in Kauf nehmen wollten, so durfte die Annahme berechtigt sein, dass wir so vollständig reine Alkyl- resp. Arylcampher unter den Händen hatten. Dass die optische Untersuchung [1]) bei dem Vergleichsobjekte Phenyläthylcampher niedrigere Polarisationswerte gegenüber den *Frisell*'schen Zahlen [2]) ergab, machte unsre Annahme umso wahrscheinlicher.

B. Optisches.

a) Polarisation.

1. Ungesättigte Derivate.

Tabelle 1.

(Polarisation in Benzollösung.)

	Name	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D$
1.	Methyl-Methylencampher . . .	178,58°	318,06°
2.	Aethyl-	157,44°	302,5°
3.	Propyl-	149,32°	307,8°
4.	Isobutyl-	145,04°	319,4°
5.	Phenyl-	426,55°	1023,7°
6.	Benzyl-	115,72°	293,9°
7.	Phenyläthyl-	117,70°	315,7°
8.	Phenylpropyl-	108,03°	304,9°
9.	Cyclohexyl-	128,13°	315,5°
10.	a-Naphtyl-	353,62°	1026,1°
11.	Diphenyl-	242,99°	768,3°

[1]) Vgl. den folgenden Abschnitt und den praktischen Teil.

[2]) Dessen Substanz wurde in Chloroformlösung polarisiert. Die beiden Beobachtungen sind also nicht direkt vergleichbar.

Beim Studium der Werte $[\alpha]_D^{20}$ und $[M]_D$ in Tabelle 1. sieht man in erster Linie die schon oft gefundene Gesetzmässigkeit neuerdings bestätigt, dass ein Ersatz des Phenylrestes im Benzylidencampher, der infolge der Conjugation der ungesättigten Phenylgruppe mit den zwei doppelten Bindungen eine sehr starke Drehung zeigt, durch einen Methylrest ein bedeutendes Sinken des Drehungsvermögens zur Folge hat. Mit der Entfernung der Phenylgruppe — durch Einführung von CH_2-Gruppen — vom asymmetrischen Centrum stellt sich dagegen sofort (Tab. 1. Nr. 6, 7, 8) ein starkes Herabsinken der Drehung ein. Von mehreren Autoren[1]) wird nun angenommen, das beruhe einfach darauf, dass die Wirkung der ungesättigten Phenylgruppe sich immer schwächer bemerkbar mache. Hierbei handelt es sich aber, wie schon mehrfach von *Rupe* und seinen Schülern hervorgehoben wurde, zweifellos noch um einen anderen Einfluss. Denn wenn einfach

Tabelle 2.

(Polarisation in Benzollösung).

	Name	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D$
1.	Methyl-Methylencampher . . .	178,58°	318,06°
2.	Phenyl-	426,55°	1023,7°
3.	Diphenyl-	242,99°	768,3°
4.	Naphtalin-	353,62°	1026,1°
5.	Äthyl-	157,44°	302,5°
6.	Benzyl-	115,72°	293,9°
7.	Propyl-	149,32°	307,8°
8.	Phenyläthyl-	117,70°	315,7°
9.	Isobutyl-	145,04°	319,4°
10.	Phenylpropyl-	108,03°	304,9°
11.	Cyclohexyl-	128,13°	315,5°

[1]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2759 (1912).

nur die zunehmende Entfernung in Betracht käme, so müssten etwa ein Äthylderivat und ein Benzylderivat bereits eine ähnliche Drehung haben, und diese relative Uebereinstimmung müsste sich in steigendem Masse bei allen höheren Homologen fortsetzen.

Aus Tabelle 2. aber ist zur Genüge ersichtlich, dass je weiter sich die Phenylgruppe vom optisch aktiven Zentrum entfernt, ihre Drehung desto schwächer wird, also noch beträchtlich geringer, als die einer entsprechenden Alkylverbindung (Tab. 2. No. 5 und 6, 7 und 8, 9 und 10).

Wenn man berechtigterweise, wie die Erfahrungen früherer Untersuchungen zeigten, den Einfluss des gesättigten Alkylrestes auf die optisch aktiven Kohlenstoffatome als den „normalen" bezeichnet, so ist die Wirkung des Phenylrestes „anormal"[1]), indem er die Drehung herabsetzt in allen den Fällen, in welchen nicht die Phenylgruppe unmittelbar mit dem asymmetrischen Complex verbunden ist oder eine Conjugation vorliegt. Wie die Resultate des Cyclohexylmethylencamphers zeigten (Tab. 2. No. 11), ist der Einfluss des hydrierten Benzolringes gerade so wie der einer entfernten Phenylgruppe. Das Drehungsvermögen des Naphtalinringes (Tab. 2. No. 4) ist beträchtlich; es steht aber hinter dem des Phenyls zurück. Es muss übrigens betont werden, dass wir über diese Wirkungen des Naphtalinringes noch nicht viel wissen, da noch das entsprechende Beobachtungsmaterial fehlt.

Ob die oben geschilderte „negative" Wirkung des Phenylrestes in grösserer Entfernung auf der „Hebelwirkung" beruht, wie frühere Untersuchungen[2]) wahrscheinlich machten, müssen noch weitere Versuche zeigen.

Ein eigentümliches Bild ergibt die Polarisation (Tab. 1. No. 11) des Diphenylmethylencamphers. Denn dieser Körper, den wir nach den Vorschriften *Hallers*[3]) dargestellt haben, besitzt eine spezifische Drehung, die nur wenig mehr als die Hälfte des einfachen Benzylidencamphers beträgt.

---

[1]) Darauf hat auch Frankland hingewiesen in einem Vortrage vor der Chemical society.

[2]) z. B. G. Wolfsleben, Diss. Basel 1913, S. 6; E. Lenzinger, Diss. Basel 1913, S. 6.

[3]) Vgl. den experimentellen Teil B. b. 7.

Wir haben gerade in diesem Falle — Vereinigung der zwei Phenylreste mit der Konjugation der Doppelbindung — ein typisches Beispiel dafür, dass die optische Drehung durch eine „Häufung ungesättigter Gruppen“ abgeschwächt wird.

Für die Rotationsdispersion haben wir, wie aus den Tabellen des experimentellen Teiles ersichtlich ist, bei sämtlichen von mir dargestellten Körpern die Messungen für die vier Linien C, D, E, F in genauer Weise (4—10 Parallelablesungen) in 10% Benzollösung bei 20° im 1 dm Rohr ausgeführt. Die Flüssigkeiten wurden ausserdem in Substanz, einige der flüssigen Methylencampherderivate sogar noch in alkoholischer Lösung polarisiert.

Die optischen Resultate dieses Beobachtungsmaterials, dessen Darstellung mir zur Aufgabe gesetzt worden war, gewannen grosse Wichtigkeit für die gemeinschaftliche Untersuchung von *Rupe* und *Hagenbach*[1]; ihre Diskussion fällt aber nicht mehr in den Rahmen dieser Arbeit[2].

2. Gesättigte Derivate.

Bei der Betrachtung der optischen Drehung (Tab. 3.) der drei Reduktionsprodukte Isoamyl-, Phenyläthyl-, Phenylpropylcampher fällt sogleich der eminente Unterschied — bis über 100° — zwischen

Tabelle 3.

(Reduktionsprodukte).

No.	Name	in 10% Benzollösung		in Substanz	
		$[\alpha]^{20}_{D}$	$[M]_{D}$	$[\alpha]^{20}_{D}$	$[M]_{D}$
1.	Isoamylcampher . .	42,34°	94,9°	66,78° [3]	148,4°
2.	Phenyläthylcampher .	22,82°	58,5°	fester	Körper
3.	Phenylpropylcampher	52,37°	141,5°	—	—

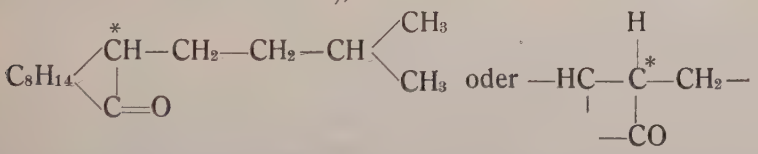
[1]) Noch unveröffentlicht.

[2]) Es entspricht das einem Wunsche von Herrn Prof. Dr. Rupe.

[3]) Die Polarisationsresultate in Benzollösung scheinen mir gegenüber denen in Substanz (im Hinblick auf Vergleichsbeobachtungen bei den andern Derivaten) ausserordentlich herabgedrückt.

dem Drehungsvermögen dieser hydrierten Produkte und demjenigen der ungesättigten Stammsubstanzen auf. Schon *Haller* hat, als er das Reduktionsprodukt seines Benzalcamphers, den Benzylcampher [1]) polarisierte, auf diesen grossen Rückgang des Drehungsvermögens hingewiesen. Und von vielen Autoren wird gerade dieses Beispiel gerne benutzt, um damit zu zeigen, wie stark die optische Drehung zurückgeht, wenn eine Doppelbindung durch Reduktion aufgehoben wird.

Aber *Haller* und seine Nachfolger scheinen vollkommen übersehen zu haben, dass man die beiden Reihen, die der Methylencampherderivate und die der Campherhomologen, gar nicht so ohne weiteres mit einander vergleichen darf. Denn bei der Reduktion der ungesättigten Körper wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet (Beispiel Isoamylcampher; neues asymmetrisches Kohlenstoffatom *),



sodass nun ganz andere Verhältnisse vorliegen. Denn das neue asymmetrische Kohlenstoffatom kann ja in der Rechts- und Linksform aufgetreten sein.

Besondere Eigentümlichkeiten scheinen beim Phenyläthylcampher vorzuliegen, wie aus seinen optischen Constanten (Tab. 3. No. 2) hervorgeht. Die Möglichkeit wäre hier nicht ausgeschlossen, dass ein andres Stereoisomeres als beim Isoamyl- und Phenylpropylcampher vorläge.

b) Refraktion.

Wie die Tabelle No. 4. zeigt, haben wir es bei unsern Methylencampherderivaten mit ziemlich grossen und verschiedenen Molekular-Exaltationen zu tun, während die spezifischen Exaltationen (Σ. E.) alle von ungefähr derselben Grösse sind und nur unbedeutende Differenzen aufweisen. Ein wesentlicher Unterschied

[1]) Compt. rend. 112, 1493 (1891).

Tabelle No. 4.

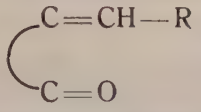
		Molekulare Exaltation M. E.				Spezifische Exaltation Σ. E.			
No.	Name	α	D	β	γ	α	D	β	γ
1.	Aethyl-Methylencampher	1,41	1,47	1,66	1,79	0,73	0,76	0,86	0,93
2.	Propyl-	1,44	1,50	1,68	1,80	0,70	0,72	0,81	0,87
3.	Isobutyl-	1,66	1,76	1,95	2,10	0,75	0,79	0,88	0,95
4.	Benzyl-	1,97	2,08	2,42		0,77	0,81	0,95	
5.	Phenyläthyl	1,82	1,93	2,21		0,68	0,72	0,82	
6.	Phenylpropyl-	2,09	2,17	2,47	2,77	0,74	0,77	0,87	
7.	Isoamylcampher . . .	0,34	0,34	0,34	0,34	0,15	0,15	0,15	0,15
8.	Phenylpropylcampher .	1,26	1,30	1,49		0,47	0,48	0,55	

Tabelle No. 5.

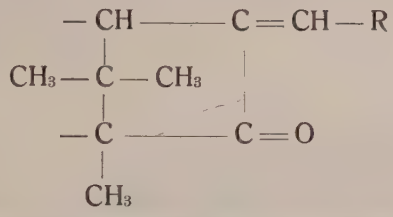
		Molekulare Exaltation		Spezifische Exaltation	
No.	Name	M. E. β-α.	M. E. γ-α.	Σ. E. β-α.	Σ. E. γ-α.
1.	Aethyl-Methylencampher	0,25	0,37	25,7 %	23,4 %
2.	Propyl-	0,23	0,34	21,9 %	20,0 %
3.	Isobutyl-	0,28	0,41	25,0 %	22,5 %
4.	Benzyl-	0,44		28,2 %	
5.	Phenyläthyl	0,39		23,9 %	
6.	Phenylpropyl-	0,38	0,67	22,3 %	24,3 %
7.	Isoamylcampher	0,01	— 0,02	0,9 %	— 1,1 %
8.	Phenylpropylcampher	0,22		14,2 %	

zwischen den aliphatischen und den aromatischen Derivaten lässt sich nicht bemerken. Der Grössenwert der spezifischen Exaltation, z. B. Σ. E. $_D$ im Mittel 0,76 ist typisch für eine gestörte Conjugation.

In unserem Falle bedingen nun nicht die Seitenketten (Alkyl- resp. Arylgruppen) die Störung, sondern der Ring



wäre an sich schon eine für ein Keton stark wirkende Conjugation. In unserem Falle aber haben wir noch die Combination mit dem Campherring,



der an den beiden Kohlenstoffatomen der Conjugation haftet.

Mit diesem Verhalten stehen die Exaltationen der Dispersionen (Tab. No. 5.) im Einklange. Leider war die γ-Linie nicht überall messbar, sodass das Bild der Dispersion γ-α lückenhaft ist. Die Grössenordnung der Dispersionsprozente, z. B. Σ. E. β-α im Mittel 24,5 %, ist eine solche, wie sie häufig für gestörte Conjugationen gefunden wird. So stehen also die Resultate der Refraktion mit der Constitution und dem übrigen Verhalten unsrer Methylencampherderivate im Einklang.

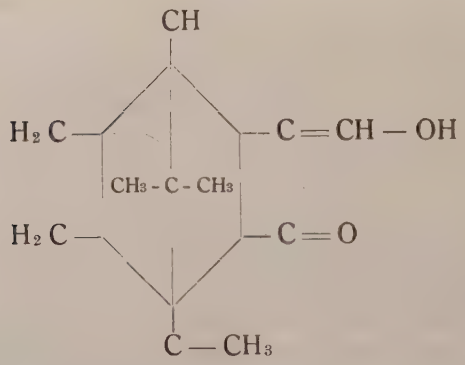
Zwischen den Refraktionen der beiden zur Untersuchung gelangten gesättigten Körper besteht jedoch ein ziemlich grosser Unterschied (Tab. 4. No. 7 und 8; Tab. 5. No. 7 und 8):

Der Isoamylcampher zeigt durchaus das Bild eines gesättigten Ketones mit seinen recht kleinen Exaltationen. Der Phenylpropylcampher dagegen weist eine ziemlich starke Exaltation, annähernd die einer gestörten Conjugation, auf. Der Grund für diese Differenz ist nicht klar ersichtlich; er könnte in einer Uneinheitlichkeit des Körpers, die sich auf keine andre Weise jedoch ausgedrückt hat, vielleicht zu suchen sein.

II. Experimenteller Teil.

A. Ausgangsprodukte.

a) Oxymethylencampher.



Der Oxymethylencampher, das Ausgangsprodukt für die vorliegende Untersuchung, wurde von *Claisen*[1]) aus Natriumcampher und Isoamylformiat hergestellt. *Bishop, Claisen* und *Sinclair* gaben folgende Vorschrift:[2]) Zu 31 gr Natriumband in 50 ccm absolutem Aether wird eine Lösung von 200 gr Campher in 750 ccm trockenem Aether gegeben; hierzu lässt man langsam unter starker Kühlung 175 gr Isoamylformiat hinzufliessen. Aus 200 gr Campher erhielten die genannten Autoren eine Ausbeute von ca. 70% an trockenem Oxymethylencampher (= 80—90 gr).

Grössere Mengen Oxymethylencampher wurden von mir in folgender Weise dargestellt:

2 Enghalsflaschen von je 6 L. Inhalt werden mit einem 3-fach tubulierten Aufsatze versehen. Der eine Tubus mit dem geraden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 533, 3280 (1889); ebenda 25, 1780 (1892); 26, 726 (1893). Vgl. v. Pechmann, Ann. d. Ch. 273, 164 (1893); Claisen ebenda 274, 86 (1893); L. Claisen, Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen der Ketone, Festschrift Leipzig 1895, S. 25; Ann. d. Ch. 281, 316 (1894).

[2]) Ann. d. Ch. 281, 331 (1894).

Teil des Aufsatzes nimmt einen Gummistopfen mit Führungsrohr und Quecksilberstopfbüchse auf. Durch das Führungsrohr geht ein starker Glasstab, der unten D-förmig abgebogen, breitgedrückt und schaufelförmig gekrümmt wurde, bis fast auf den Boden des Gefässes. Durch diese Rührerform wird bei starkem Rühren das Zusammenballen der Natriumgranalien bei der Bildung des Natriumcamphers zu einem grossen Klumpen nach Möglichkeit verhindert und so die Reaktion sehr günstig beeinflusst. Der zweite Tubus nimmt einen Tropftrichter von 500 ccm Inhalt auf, während die dritte Oeffnung mit einem Rückflusskühler (Schlangenkühler) versehen wird. Chlorcalciumröhren sorgen für Abschluss der Luftfeuchtigkeit, da für eine gute Ausbeute eine trockene Apparatur unerlässlich ist. Die beiden Reaktionsflaschen müssen von Aussen durch eine Eis-Kochsalzmischung stark abgekühlt werden können. Dann wird 62 gr blankes Natriummetall unter Xylol zu feinem Schrot gekörnt, rasch mit trockenem Aether gewaschen und mit 600 ccm Aether in die eine Reaktionsflasche gegeben. Darauf wird unter Kühlung und tüchtigem Turbinieren langsam eine Lösung von 400 gr Campher in 1 L. trockenem Aether zugegeben. In der genau gleichen Weise wird auch die andere Reaktionsflasche beschickt. Für den Verlauf dieser ersten Phase ist folgendes zu beachten: Wenn nicht vorher längere Zeit abgekühlt wird, so tritt bei der Zugabe der Campherlösung oft eine heftige Reaktion unter starker Erwärmung und Kanariengelbfärbung ein (Bildung von Natriumcampher). Dann bewirkt später die Zugabe des Amylesters keine nennenswerte Reaktion mehr. Beim längeren Abkühlen dagegen bleibt beim Zufügen des Camphers die Lösung fast farblos. Dafür aber bedingen meistens die ersten Anteile des Isoamylformiates eine kräftige Reaktion und die kanariengelbe Farbe tritt langsam auf.

Nach guter Abkühlung des Natrium-Camphergemisches werden unter sehr starkem Turbinieren aus dem Tropftrichter 350 gr (= 395 ccm) Isoamylformiat[1]) in Portionen von 20—30 ccm durch

[1]) Isoamylformiat stellte Hr. cand. phil. Takagi her: 176 gr techn. Amylalkohol und 180 gr Ameisensäure mit 25 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure werden im Rund olben 36 Std. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dann kocht man unter Rückfluss auf dem Babotrichter 12 Std. weiter, schüttelt darauf zuerst mit

den Tropftrichter zugegeben. Mit erneutem Zufügen wartet man bis das vorher Zugesetzte reagiert hat. Bei sehr starker Kühlung und kräftigem Turbinieren tritt bisweilen überhaupt keine Reaktion ein (ohne dass die Ausbeute darunter leidet). Das Zufügen des Esters nimmt ca. 2—3 Std. in Anspruch. Nach längstens 3 Std. soll alles Natrium verschwunden und der Kolbeninhalt in einen mehr oder weniger dickflüssigen Brei von gelber bis gelbbrauner Farbe verwandelt sein. Zweckmässig wird nach Schluss der Zugabe des Formiates noch 1 Std. weiterturbiniert und dann 12 Std. stehen gelassen. In der geschilderten Weise wurden vor- und nachmittags in je zwei 6 L. Flaschen die Reaktionen durchgeführt und so in 4 Portionen zusammen 1600 gr Campher pro Tag verarbeitet. Daneben musste für den Ersatz des absoluten Aethers[1]) gesorgt und die Zersetzung der Portion des Vortages durchgeführt werden. Die Zersetzung selbst wurde in den Reaktionsflaschen vorgenommen, die in geeigneter Weise[2]) als Ersatz von Scheidetrichtern hergerichtet wurden.

Man giesst nun in die fast feste Reaktionsmasse 700 ccm kaltes Wasser und turbiniert kräftig bis zur vollständigen Lösung. Dann trennt man die wässrige Flüssigkeit ab und rührt die Amylalkohol-Aethermischung noch zweimal kräftig mit je 500 ccm Wasser durch.

Zur Entfernung von unverändertem Campher werden nun die 1700 ccm der wässrigen Lösung noch zweimal mit kleinen Mengen Aether durchgeschüttelt und nachher von den Aetherrückständen durch ein längeres Durchleiten eines kräftigen Luftstromes befreit. Vergisst man diese Massregel, so fällt später der Oxymethylencampher ölig aus. Die amylalkoholischen Aetherrückstände können

---

Wasser, dann zur Entfernung überschüssiger Säure mit Sodalösung tüchtig durch und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat. Nach der Fraktionierung mit hohem Aufsatz erhält man 205 gr (= 88,3%) reines Isoamylformiat vom Sdpt. $_{745,5}$: 120,5—121,5°. Vgl. Ann. d. Ch. 218, 329 (1883); ibid. 220, 106 (1883); ibid. 223, 76 (1884); ibid. 234, 313 (1886); Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2304 (1884).

[1]) Um das „Stossen" beim Abdestillieren des über Natrium getrockneten Aethers bei der Anwesenheit von Natriumschnitzeln zu vermeiden gebe man etwas Zinkstaub in die Flüssigkeit.

[2]) Vgl. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden im organisch-chemischen Laboratorium, Bd. 1.

nach längerem Stehen über Chlorcalcium und genauer Destillation wieder zu Aether aufgearbeitet werden.

Zur Ausfällung des Natriumsalzes benutzt man pro Ansatz von 400 gr Campher 160 ccm Eisessig in 480 gr Eis und setzt diese Mischung der zweckmässig schon vorher etwas abgekühlten Lösung langsam bis zur sauren Reaktion zu. So kann man nach einigen Stunden ruhigen Stehens ein grobkristallinisches weisses Salz (bisweilen gelb- oder rotstichig) absaugen.

Man wäscht mit Wasser die Säure weg und lässt auf porösen Tellern trocknen. Der Rest der zäh haftenden Feuchtigkeit muss durch längeres Einstellen in einen Vacuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt werden. Ich erhielt die gleichen Ausbeuten an trockenem Material wie *Claisen*.

Statt den Oxymethylencampher wochenlang im Vacuumexsiccator trocknen zu müssen, kann man ihn auch in einer Pulverflasche mit Chlorcalciumaufsatz, die in einem Wasserbade von ca. 66° (Thermoregulator) steht, im Vacuum von 15 mm nach 3 Std. als staubtrockenes Pulver erhalten.

Oxymethylencampher zersetzt sich nach einiger Zeit, besonders wenn er mit Essigsäure gefällt ist; nach Reinigung durch Wasserdampfdestillation jedoch zerfällt er erst nach Jahresfrist.[1])

Zur genauen Schmelzpunktsbestimmung destillierte ich das trockene Rohprodukt, das für alle andern Versuche genügend rein war, im Vacuum aus dem Oelbade. Sdpt. $_{12}$: 117°. Diese Prozedur ist jedoch etwas verlustreich. Die in der Vorlage zusammengebackene glasige Masse nahm ich in heisser 30% Essigsäure auf, liess zur Kristallisation stehen und trocknete schliesslich im Schwefelsäureexsiccator. Die letzten Spuren Feuchtigkeit wurden im Methylalkoholtrockenschränkchen über Chlorcalcium bei 60° in 6-stündigem Erwärmen vertrieben. Schmpt.: 81—82°. (*Claisen* 80—81°). Auch so gereinigter Oxymethylencampher verdarb mit der Zeit zu einer schwammigen Masse.

Oxymethylencampher ist ein weisses, grobkristallines Pulver, das in grössern Mengen und besonders in staubförmiger Form hustenreizend wirkt. In frischem Zustande ist ihm nur schwach,

[1]) Claisen, Ann. d. Ch. 281, 335 (1894).

bei beginnender Zersetzung jedoch stärker ein ameisensäureähnlicher Geruch eigentümlich. Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig lösen ihn leicht. Das beste Kristallisationsmittel ist neben heisser 30% Essigsäure, die *Claisen* empfiehlt, heisser niedrigsiedender Petroläther; daraus kristallisiert er in kurzen Prismen aus. Der sauer reagierende Oxymethylencampher löst sich leicht in Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid die mehreren Oxymethylenverbindungen eigentümliche rot-violette Färbung. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 150° wird die Oxymethylenverbindung in Ameisensäure und Campher gespalten.[1])

Optische Untersuchung.

Um die Rotationsdispersion der von mir dargestellten Methylencampher bestimmen zu können, wurde die Polarisation mit folgenden vier Lichtarten ausgeführt:

Rote C-Linie: $\lambda = 646{,}4$ μμ.

Gelbe D-Linie: $\lambda = 589{,}8$ μμ.

Grüne E-Linie: $\lambda = 546{,}3$ μμ (d. h. es ist nicht genau die Frauenhofer'sche Linie E ($\lambda = 526{,}9$ μμ), sondern die grüne Quecksilberlinie).

Blaue F-Linie: $\lambda = 486{,}1$ μμ.

Zum Verständnis der Tabellen diene folgendes:

p = Prozentgehalt der Lösung.

$d\,\frac{20}{4}$ = Spez. Gewicht derselben bei 20,0°.

l = Rohrlänge in dm. α = Ablesung bei 20°.

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$\text{z. B. } [\alpha]_D^{20} = \frac{^{\alpha}D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$$

die spezifische Drehung. Dieser Wert $[\alpha]_D^{20}$ in die Formel

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D^{20} \cdot \text{Mol. Gew.}}{100}$$

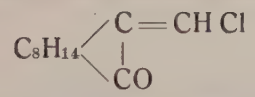
[1]) Eigenschaften, Derivate und Litteraturzusammenstellung s. K. Bartelt, Die Terpene und Campherarten (Heidelberg 1908).

Polarisation des Oxymethylencamphers in Benzol.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm	α_λ	5,90°	7,80°	9,66°	13,65°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8916$	$[\alpha]\,\frac{20}{\lambda}$	66,53°	87,66°	108,57°	153,41°	2,30	86,88
p = 9,98	$[M]_\lambda$	119,8°	157,9°	195,4°	276,1°		

eingesetzt, ergibt die Molekularrotation. In analoger Weise werden die Resultate für die andern Lichtarten berechnet.

b) Methylencampherchlorid.



Schon *Claisen*[1]) und *Brühl*[2]) stellten diesen Körper durch Einwirkung von 2 Mol Phosphortrichlorid auf 3 Mol Oxymethylencampher dar (Ausbeute aus 100 gr Oxymethylencampher = 60 gr Chlorid).

Weit besser und mit einer Ausbeute bis 95% gelingt die Chlorierung des Oxymethylencamphers mit Thionylchlorid.

In einem Rundkolben mit Chlorcalciumrohr befindet sich neben einigen Siedesteinchen 2 Mol technisches Thionylchlorid. Man trägt 1 Mol Oxymethylencampher, der sorgfältig getrocknet wurde, langsam ein und wartet nach jedem Zusatz so lange, bis die Salzsäureentwicklung etwas nachgelassen hat. Beim Eintragen kühlt sich die Flüssigkeit stark ab.[3]) Ist aller Oxymethylencampher eingetragen, so erwärmt man nach einigen Stunden das Reaktionsgemisch im Wasserbade von 40° eine halbe Stunde lang und entfernt an der Wasserstrahlpumpe bei 50° das unveränderte Thionylchlorid nach Möglichkeit. Durch blosses Abdestillieren auf dem Wasserbad gelingt dies nicht.

[1]) Ann. d. Ch. 281, 361 (1894).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2069 (1904).
[3]) Ueber diese endotherme Chlorierungsreaktion s. u.

Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit Eiswasser mehrmals durchgeschüttelt, und das bräunliche Oel vom überstehenden Waschwasser abgetrennt. Diese saure Waschflüssigkeit macht man mit festem Natriumcarbonat alkalisch und äthert die mitgerissenen Anteile Methylencampherchlorid mit wenig Aether zweimal aus. Dann vereinigt man diese Lösung mit der Hauptportion, schüttelt diese mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung zur neutralen Reaktion durch, trocknet über Chlorcalcium oder geglühtem Magnesiumsulfat, destilliert den Aether ab und unterwirft das braune Rohöl der Vacuumdestillation aus einem Claisenkolben. $Sdpt._{12,5}$: 113° (*Brühl:* Sdpt.: 241—242°, $Sdpt._{16}$: 119°).

Das Methylencampherchlorid ist ein anfangs farbloses, sich bald aber gelb färbendes, dickliches Oel. Es erinnert an den angenehm würzigen Geruch der Pfefferwurz (asarum europaeum) unsrer Wälder. In Eiswasser gestellt erstarrt es zu einer campherartigen Masse. Behandelt man Methylencampherchlorid mit trockenem Bromwasserstoffgas[1]) unter Wasserkühlung in einem tarierten Absaugrohr (unter Feuchtigkeitsabschluss) längere Zeit, so beobachtet man eine Gewichtszunahme, und es scheidet sich das Reaktionsprodukt als farbloser, öliger Kristallbrei aus, der auf Ton gestrichen schon bei Handwärme schmilzt. Dieses Additionsprodukt wurde auch beim längeren Durchleiten von Bromwasserstoff nur in unerheblichen Mengen erhalten.

Polarisation in Benzollösung des Methylencampherchlorids:

$p = 9{,}97$ $\qquad d\,\frac{20}{4} = 0{,}8946$

$\alpha_D = 16{,}08°$ im 1 dm Rohr bei 20°.

$[\alpha]\,\frac{20}{D} = 180{,}28°$ $\qquad [M]_D = 357{,}8°$.

---

[1]) Bromierung von Benzylidencampher in Eisessig mit Bromwasserstoff Compt. rend. 130, 1362 (1900). Jodformylcampher und Bromformylcampher v. Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2163 (1904); ibid. 27, 2398, 2402 (1894).

Halogenderivate des Benzyl- und Benzylidencamphers: Compt. rend. 136, 69 753 (1903 I.).

Die Reaktionswärme bei der Chlorierung von Oxymethylencampher mit Thionylchlorid.[1])

Als Reaktionsgefäss diente ein kleines Kölbchen mit kurzem Chlorcalciumaufsatz. In das Kölbchen wurde die abgewogene Menge reiner trockener Oxymethylencampher gegeben, die berechnete Menge Thionylchlorid rasch darüber gegossen und das Ganze sofort in das Wasserkalorimeter gesenkt. Zur Aufstellung eines mathematischen Ausdrucks, der den kalorischen Effekt bei unsrer Reaktion der Halogenisierung des Oxymethylencamphers mit Thionylchlorid darstellen soll, wurden folgende Bezeichnungen eingeführt:

ω_0 = Wassermenge im Calorimeter (100 gr) = 100 cal.
ω_1 = Wasserwert des Calorimeters + Rührer (Messing) = 125,2 gr.
ω_2 = Wasserwert der Ausgangsmaterialien:
Oxymethylencampher = 5,0 gr,
Thionylchlorid = 6,62 gr (= 3,54 ccm).
ω_3 = Wasserwert des Reaktionsfläschchens + Kork = 36,8 gr.
Q = beim Versuch entwickelte, resp. absorbierte Wärme.
G = Gewicht des gebildeten Methylencampherchlorids.
M = Mol-Gewicht des Methylencampherchlorids (= 198,6).
q = Reaktionswärme pro Gramm.
α = Reaktionswärme pro Mol = M. q.
Z_1 = Anstrahlungszeit in Min. (in Fig. A-B).
Z_2 = Einstrahlungszeit in Min. (in Fig. B-C).
α = Temperatur-Gewinn resp. Verlust für unsre Versuchsanordnung und Substanzmenge.
t_1 = Anfangstemperatur bei Beginn des Versuches.
t_2' scheinbare (abgelesenes Minimum) Endtemperatur.
t_2 = korrigierte Endtemperatur.[2])

---

[1]) Die Messung wurde im hiesigen physikalisch-chemischen Laboratorium durchgeführt. Dem Vorsteher desselben, Herrn Prof. Dr. L. A. Bernoulli, bin ich für sein Entgegenkommen und seine Anleitung bei der Messung selbst und bei der Berechnung der Resultate zu Dank verpflichtet.

[2]) Für die spezifische Wärme wurden folgende Werte in Rechnung gesetzt: für Glas = 0,2 (Kork als Glas gerechnet); Messing = 0,093; Thionylchlorid = ca. 0,5; Oxymethylencampher = 0,3 (Annäherungswert).

Zur eigentlichen Berechnung dienen nun folgende Gleichungen:

1. $Q = \frac{x \cdot G}{M} = q \cdot G$

2. $Q = (\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \cdot (t_2 - t_1)$.

3. $t_2 = t_2' + Z_1 \cdot \alpha - Z_2 \cdot \alpha$.

Die Grösse $(\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = 123{,}8$ cal wurde durch Berechnung ermittelt.

Zur Bestimmung der Temperaturabnahme selbst wurde eine Serie von vier Versuchen durchgeführt. Da sich infolge der Kompliziertheit der Verhältnisse und der Einfachheit der Versuchsanordnung keine genaue Uebereinstimmung erzielen liess, so können die gefundenen Werte keine absolute Genauigkeit beanspruchen; dagegen geben sie ein Bild der Grössenordnung.[1])

Versuchsresultate (Durchschnittswerte aus vier Versuchen):

$\alpha = 0{,}007^0$.

$Z_1 - Z_2 = - 17$[2]).

$t_2 - t_1 = - 0{,}952^0$.

Wir haben also als kalorischen Effekt bei der Bildung von 5,22 gr Methylencampherchlorid aus 5,0 gr Oxymethylencampher und 6,62 gr Thionylchlorid

$$Q = - 118 \text{ cal.}$$

Das ergibt eine Reaktionswärme pro Gramm

$$q = - 22{,}6 \text{ cal}$$

und als Reaktionswärme pro Mol

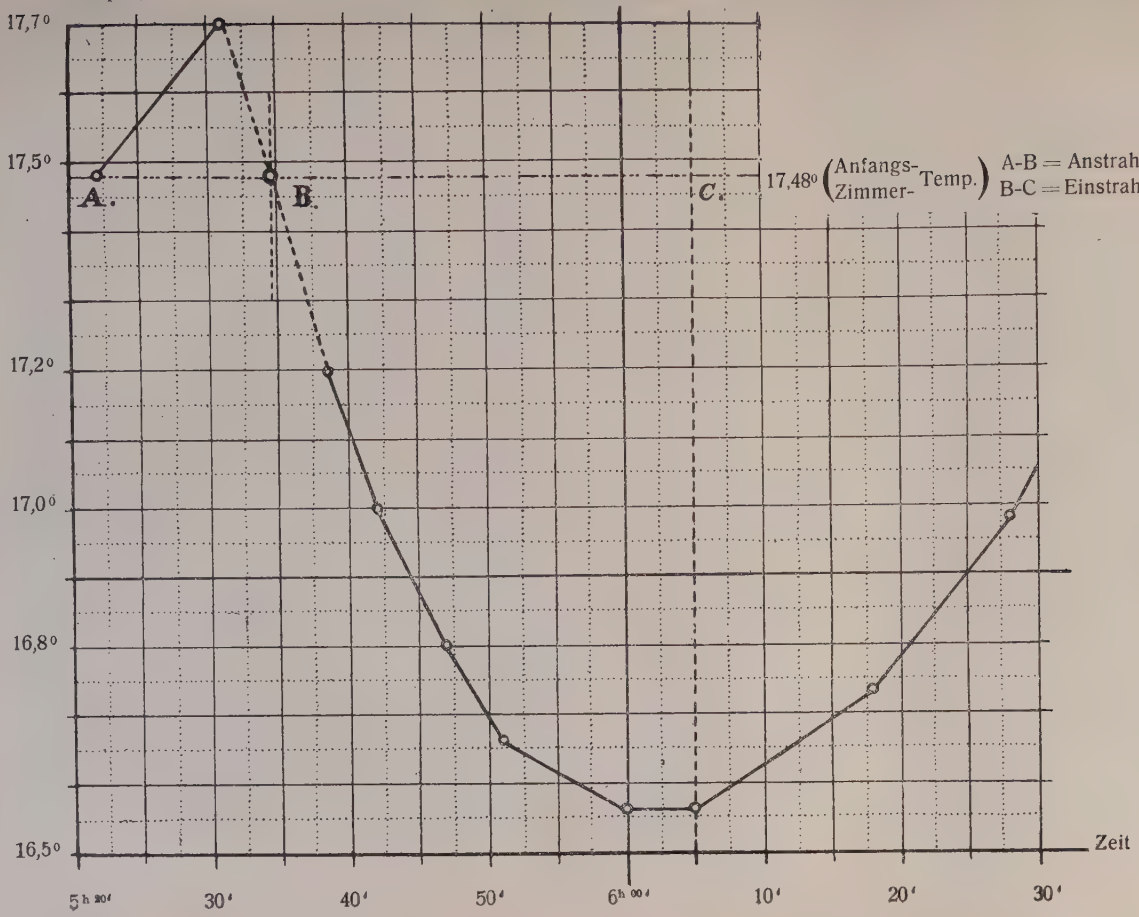
$$x = - 3{,}1 \text{ cal.}$$

---

[1]) Die Temperaturerniedrigung an sich wurde folgendermassen demonstriert: in einem Kolben, der in Sägemehl eingebettet war, befand sich 225 gr Thionylchlorid von 18° (Zimmertemperatur). Nun wurden 170 gr Oxymethylencampher portionenweise eingetragen. Jede Zugabe bewirkte eine kurze Temperaturerhöhung, die dann von der bedeutenderen Temperaturerniedrigung gefolgt war. Nach Schluss der Zugabe des Oxymethylencamphers stand das Thermometer auf 6° (Zimmertemperatur 18°).

[2]) $Z_1 - Z_2$ konnte erst nach der graphischen Ermittlung des Inversionspunktes B bestimmt werden.

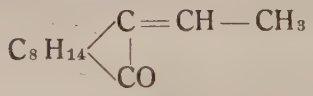
Kurve zur Ermittlung des Inversionspunktes B.



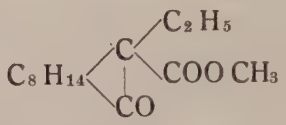
B. Ungesättigte Derivate des Methylencamphers.

a) Aliphatische Reihe.

1. Methylmethylencampher (Aethylidencampher).

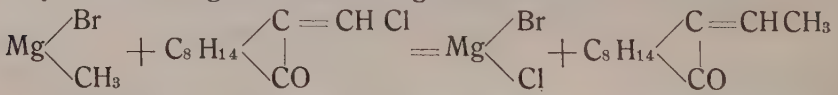


Minguin und *Haller*[1]) gingen von



aus, erhielten durch Verseifung und CO_2 – Abspaltung Aethylcampher, dann durch Bromieren Aethylmonobromcampher und schliesslich durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit alkoholischem Kali Aethylidencampher[2]) von Sdpt.$_{10}$: 110—115° und $[\alpha]\frac{20}{D} = 113°$ (in Alkohol).

Ausgehend vom Methylencampherchlorid wurde der Methylmethylencampher von uns mit den *Grignard*'schen Magnesiumalkylen nach folgender Gleichung erhalten:



Zur Ausführung dieser eigenartigen *Grignard*'schen Reaktion wandte ich folgende Apparatur an[3]):

Ein Dreihalskolben von 1 L. Inhalt wird mit Rührwerk[4]) und Rückflusskühler versehen. Die dritte Oeffnung nimmt ein unten etwas verjüngtes, in der Richtung des Kolbens leicht gebogenes Gaseinleitungsrohr auf. Im Kolben befinden sich unter

[1]) Compt. rend. 138, 578 (1904).
[2]) S. S. 9, d. theoretischen Teils.
[3]) Vgl. A. Jäger. Ueber optisch aktive Kohlenwasserstoffe aus Citronellal, Diss. Basel 1914. H. Rupe und A. Jäger. Ann. d. Ch. 402, 163 (1913).
[4]) S. oben bei der Darstellung des Oxymethylencamphers.

550 ccm absolutem Aether 32,4 gr Magnesiumspäne (= 30 % Ueberschuss), die mit etwas Jodmethyl aktiviert werden. Unter guter Kühlung im Eis-Kochsalzgemisch und beständigem Turbinieren wird nun während 16 Std. ein Strom von über Schwefelsäure getrocknetem Methylbromid aus einer Bombe eingeleitet. Man reguliert den Gaszufluss so, dass alle eintretenden Gasblasen sofort umgesetzt werden und der Aether nie heftig siedet. Nach der angegebenen Zeit ist fast alles Magnesium verschwunden. Gebraucht wurden bei dieser Reaktion 165 gr Methylbromid (127 gr = 30 % Ueberschuss). Die *Grignard*'sche Lösung wird über Nacht stehen gelassen.

Zur Darstellung des Methylderivates selbst wird ein 1½ L Dreihalskolben in der oben beschriebenen Weise vorbereitet, jedoch mit dem Unterschiede, dass an Stelle des Gaseinleitungsrohres ein grosser Tropftrichter genommen wird. Der Kolben wird mit 200 gr Methylencampherchlorid, das für den jetzigen wie die späteren Versuche genügend rein ist, wenn es innert 3—4° fraktioniert wurde, und 200 ccm trockenem Aether beschickt. Der Feuchtigkeitsabschluss geschieht wie gewöhnlich durch Chlorcalciumröhren. Nun wird die *Grignard*'sche Lösung in kleinern Raten unter kräftigem Turbinieren aus dem Tropftrichter hinzugesetzt und so ein allzu starkes Aufkochen und Schäumen der ätherischen Lösung vermieden. Besonders im Anfange ist die Reaktion sehr kräftig. Zu Beginn bildet sich wie bei den meisten später beschriebenen Reaktionen ein gelbliches Salz in grosser Menge als Zwischenprodukt, das im Verlaufe der Reaktion einer dunkelroten Lösung Platz macht, die sich bei ruhigem Stehen in zwei ungleiche Schichten teilt. Die Reaktion geht gegen Schluss infolge des Ueberschusses des Magnesiumalkyls bedeutend träger. Ist alles Magnesiumsalz zugegeben, so wird noch ½—1 Std. gerührt. Nach mehrstündigem Stehen wird mit dem Eis-Salmiakgemisch zersetzt.[1]) Man trennt die beiden Schichten und trocknet die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat. Nach dem Ab-

1) Sollte sich dabei eine Emulsion bilden, so zerstört man sie mit einigen Tropfen Salzsäure und wäscht nachher die Säure mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung weg. Dem Trocknungsmittel wird überdies noch etwas Pottasche zugesetzt.

destillieren des Aethers destilliert man im Vacuum aus dem Claisenkolben. Neben sehr wenig Vorlauf geht aus dem Ansatze von 200 gr Methylencampherchlorid beim Sdpt.$_{11}$: 109—110° (F. i. D.) 125 gr Methylmethylencampher als farbloses Oel, das sich jedoch bald gelblich färbt, über. Die *Beilstein*'sche Probe zeigt noch einen geringen Chlorgehalt an. Man giesst den in der Hitze noch dünnflüssigen, ziemlich grossen, harzigen Rückstand in einen Fraktionskolben und behandelt ihn für sich weiter (s. u.). Der Aethylidencampher erstarrt beim Erkalten bald zu einer farblosen durchsichtigen Kristallmasse. Diese Eigenschaft, der präzisere Siedepunkt und die optischen Constanten unterscheiden unsern Körper wesentlich vom korrespondierenden Derivate *Hallers*, das er als Flüssigkeit beschreibt.

Zur Reinigung wird die Kristallmasse auf Ton gepresst. Jedoch diese Manipulation genügt so wenig wie das Umkristallisieren aus Ligroin, aus dem der Körper infolge seiner grossen Leichtlöslichkeit bei einiger Konzentration nach längerem freiwilligen Verdunsten sehr langsam, dafür aber in prächtigen tafelförmigen Kristallplatten herauskommt, um den kleinen Chlorrest wegzubringen. Hier zeigte sich zum erstenmale die Erscheinung, die im Verlaufe der Arbeit eine grosse Zahl von Versuchsreihen zur Elimination des kleinen Chlorrestes erforderte, dass die Umsetzung des Methylencampherhalogenids mit dem Magnesiumalkyl nicht quantitativ verläuft. Während der Halogengehalt bei den niederen Homologen ein relativ beträchtlicher ist, konnten nach unseren Erfahrungen die höheren Homologen progressiv mit den steigenden Siedepunkten gleich von Anfang an in einem bedeutend reineren Stadium erhalten werden. Die aromatische Reihe stellt sich so hinsichtlich der Halogenfreiheit, wie später gezeigt wird, wesentlich günstiger als die Glieder der aliphatischen Reihe. In jedem Falle wurde durch Parallelversuche das geeignetste Enthalogenisierungsmittel festgestellt.

Um das Methylderivat vom Halogen zu befreien, werden gleiche Volumina Aethylidencampher, Alkohol und methylalkoholisches Kali (1 : 2) 4 Std. auf dem Babotrichter unter Rückfluss gekocht. Dann wird in viel Wasser gegossen, ausgeäthert,

Polarisation des Methylmethylencamphers in Benzol.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
Rohr = 1 dm	α_λ	12,05°	15,78°	19,38°	27,26°[1]		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,8841	$[\alpha]\,\frac{20}{\lambda}$	136,37°	178,58°[2]	219,31°	308,49°	2,26	172,1
p = 9,99	$[M]_\lambda$	242,87°	318,06°	390,59°	549,41°		

die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Nach der Vacuumdestille erhält man den Methylmethylencampher chlorfrei in prächtigen, farblosen, strahlenförmigen Kristallen vom Schmpt.: 28—29°. Der Schmelzpunkt wurde genommen, nachdem die Kristalle zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgepresst worden waren. Der Methylmethylencampher hat einen aromatischen campherartigen Geruch und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr löslich. Siedep. 12 mm : 109—110°.

Analyse:[3])

0,2432 gr Substanz gaben 0,7197 gr CO_2 und 0,2174 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 80,83 %	C = 80,70 %
H = 10,18 %	H = 10,00 %

Verarbeituug des hochsiedenden Destillationsrückstandes des Methylmethylencamphers.

Der zähe, dickflüssige Rückstand wird aus dem Luftbade im Vacuum destilliert. Beim Sdpt.$_{11}$: 240—255° (F. i. D.) geht der grössere Teil als gelbliche in der Vorlage auskristallisierende Masse von sirupartiger Konsistenz über. Nach mehrfachem Umkristallisieren zuerst aus Alkohol, später aus einer Benzol-Ligroin-

[1]) Spalt weiter gestellt, Mittel aus 8 Beobachtungen.

[2]) Minguin und Haller l. c. $[\alpha]_D^{20}$ = 113° (in Alkohol).

[3]) Ausgeführt von Herrn stud. phil. P. Schumacher.

mischung zeigt es sich (nach der 5. Krist.), dass das entstandene gelbliche Kristallpulver (Schmpt.: 172—174°; ein Teil erst gegen 185°) ein Gemisch aus zwei verschiedenen Körpern ist. Die Versuche einer selektiven Kristallisation hatten in den gebräuchlicheren und seltener angewandten organischen Lösungsmitteln negativen Erfolg. Nur soviel konnte nach einer manuellen Trennung der Kristalle, die aus einer Probe beim freiwilligen Eindunsten einer Ligroin-Chloroformlösung entstanden waren, festgestellt werden: das Kristallgemisch besteht aus einem Körper mit gelblichen, spiessigen Nadeln vom Schmpt.: 280—281° und einem weissen mikrokristallinischen Pulver vom Schmpt.: 183—184°. Wenn es sich auch schliesslich nach der verlustreichen und mühsamen Aufarbeitung um nur sehr kleine Mengen handelte, deren Schmelzpunkte bestimmt wurden, so zeigt doch diese Untersuchung mit aller Deutlichkeit, dass die Reaktion zwischen dem Magnesiumalkyl und dem Methylencampherchlorid nicht nur nach der oben gegebenen einfachen Bildungsgleichung verläuft, sondern eine wesentlich kompliziertere ist. Dasselbe schwer trennbare Kristallgemisch wurde noch bei andern Reaktionen in dieser Reihe festgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass es aus der Magnesiumverbindung des Methylencampherchlorids mit Wasser entstanden ist.

Einwirkung von Natrium auf Methylmethylencampher.

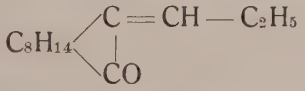
Bei den höheren Homologen der aliphatischen Reihe wurde u. a. zur Enthalogenisierung mit Erfolg die Vacuumdestillation über Natrium benutzt. Der Methylmethylencampher konnte dagegen bei der Destillation über einem kleinen Stückchen Natrium nicht chlorfrei erhalten werden. Die Wiederholung dieses Versuchs mit einer grösseren Natriummenge zeitigte eine ganz eigentümliche Erscheinung: ausser wenigen Tropfen erfolgte überhaupt keine Destillation (Oelbadtemperatur bis 200°), sondern im obern Teile des Destillationskolbens kondensierte sich (Druck 12 mm) eine weissliche intensiv campherartig riechende Masse von Schmpt.: 150—160°. Von dem ausgeschiedenen Produkte wurde nach *Tiemann*[1]) das Semicarbazon dargestellt mit der Abänderung, dass

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2192 (1895).

die doppelte Menge Eisessig genommen wurde. Den fraglichen Körper identifizierten wir aus dem entstandenen Produkte, dem Camphersemicarbazon vom Schmpt.: 236—238°, als Campher.

Der dunkelrote Kolbenrückstand wurde ausgeäthert, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei die rote Farbe verschwindet, dann mit Sodalösung zur neutralen Reaktion gebracht, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vacuum destilliert. Das beim $Sdpt._{11}$: 238—250° übergehende gelbliche Oel wurde zum Kristallisieren gebracht und erwies sich durch den Schmpt: 169-170°, nachdem der Körper nach der 7. Kristallisation aus Alkohol teils in plattig verwachsenen Tafeln, teils in kleinen verfilzten Nadeln auskristallisiert hatte, als identisch mit dem beim Propylidencampher erhaltenen Nebenprodukte (s. u.).

2. Aethylmethylencampher (Propylidencampher) [1].



In analoger Weise wie beim Methylmethylencampher wurde ein Magnesiumalkylgemisch, das aus 15,1 gr Magnesium und 68 gr Bromäthyl in 380 ccm absolutem Aether dargestellt worden war, mit 99,2 gr Methylencampherchlorid zur Reaktion gebracht. Ausbeute: 70,4 gr Rohprodukt nach der 1. Vacuumdestillation. Nach der Reindestille erhält man den leichtflüssigen, aromatisch riechenden, im frischen Zustande farblosen Propylidencampher vom $Sdpt._{13}$: 121—123° (F. i. D.). Leider besitzt dieser Körper einen Chlorgehalt, der durch blosse Destillation nicht zu entfernen ist. Versuche zeigten, dass der Vorlauf ($Sdpt._{13}$: 118—119°) ziemlich halogenreich, die Mittelfraktion ($Sdpt._{13}$: 120—123°) halogenärmer, die Endfraktion ($Sdpt._{13}$: über 123°) sehr chlorhaltig ist. Um übersichtliche Verhältnisse zu schaffen, wurde der Chlorgehalt der Mittelfraktion nach zweimaliger Destillation ($Sdpt._{13}$: 121°) nach *Carius* im Rohr bestimmt.

Analyse:

0,4938 gr Substanz gaben 0,0375 gr AgCl; Cl = 1,88%.

---

[1]) Ueber den unreinen Propylidencampher Hallers ($[\alpha]_D = 87{,}6°$), dargestellt aus Propylcampher s. Compt. rend. 142, 1309 (1906).

Dehalogenisierung des Aethylmethylencamphers.

Versuche mit Zinkstaub und Eisessig, mit Zinkfeile (resp. Zinkkupferpaar) und Alkohol hatten keinen oder nur teilweisen Erfolg. Mit Natriumalkoholat, das mit dem Aethylderivat die vom Methylmethylencampher her bekannte himbeerrote Färbung hervorruft, wurde ein Produkt erhalten, das immer noch Spuren Halogen aufwies. Mit Aluminiumgries, das mit einer ätherischen Sublimatlösung sehr stark amalgamiert worden war[1]), wurde in absolut ätherischer Lösung unter Zusatz der berechneten Menge Wasser eine Methode zur Chlorbefreiung gefunden, die sich jedoch nur für sehr kleine Mengen als praktisch verwendbar erwies. Aehnlich lagen die Verhältnisse bei der Verwendung eines Ueberschusses von Magnesium bei der Bildungsreaktion des Propylidencamphers. Dagegen bewirkten Aluminium und Magnesium die reichliche Abscheidung eines Nebenkörpers (s. u.). Feuchtes Silberhydroxyd hatte als Paste zugegeben gar keinen Einfluss auf den Chlorgehalt des Propylidencamphers.

Dagegen gelang es in der beim Methylmethylencampher beschriebenen Weise (s. o.) mit alkoholischem Kali den Halogengehalt zu eliminieren. Leider war diese Methode sehr verlustreich (bis 50%). Zur Aufklärung dieser Reaktion wurde 61 gr chlorhaltiger Propylidencampher mit Alkohol und methylalkoholischem Kali behandelt und in viel Wasser gegossen. Der reine chlorfreie Körper wurde ausgeäthert und zeigte nach der Reindestillation gegenüber dem halogenhaltigen Rohprodukte keine physikalischen Unterschiede (Sdpt.$_{13}$: 121—123°).

Der wässrige alkalische Rückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft, angesäuert, und der ausgeschiedene Körper aus Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt zeigte, dass reiner Oxymethylencampher vorlag (5,2 gr; Schmpt. : 81—82°). 5,2 gr Oxymethylencampher entsprechen nun 5,7 gr Methylencampherchlorid. Da 61 gr Propylidencampher 1,8% Chlor, also 6,7 gr Methylencampherchlorid enthalten, und die Resultate des Versuchs mit denen der Rechnung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze für unsere Versuchsanordnung liegen, so kann man das

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden II. 1152; Journal f. prakt. Ch. II. 54, 54 (1896).

Polarisation des Aethylmethylencamphers.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	62,07°	81,71°	100,61°	142,43°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,9448	$[\alpha]_\lambda^{20}$	131,39°	172,95°[1]	212,95°	301,48°	2,30	170,1
	$[M]_\lambda$	252,5°	332,1°	409,2°	579,3°		

b. in Benzol.

Rohr = 1 dm	α_λ	10,58°	13,99°	17,35°	24,61°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,8837	$[\alpha]_\lambda^{20}$	119,07°	157,44°	195,25°	276,96°	2,32	157,8
p = 10,05	$[M]_\lambda$	228,8°	302,5°	383,9°	532,2°		

c. in Alkohol.

Rohr = 1 dm	α_λ	10,67°	13,98°	17,19°	24,20°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,8168	$[\alpha]_\lambda^{20}$	130,72°	171,26°	210,60°	296,48°	2,26	165,76
p = 9,99	$[M]_\lambda$	251,2°	329,1°	404,7°	569,7°		

1) Haller: $[\alpha]_D = 87,6°$.

Refraktion des Aethylmethylencamphers.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
n_α = 1,48707	57,09	57,37	58,06	58,66	0.97	1,58	Ber.
n_D = 1,49042	58,50	58,84	59,72	60,45	1,22	1,95	Gef.
n_β = 1,49902	1,41	1,47	1,66	1,79	0,25	0,37	M. E.
n_γ = 1,50624	0,73	0,76	0,86	0,93	25,7 %	23,4 %	Σ. E.

Ergebnis der Untersuchung folgendermassen zusammenfassen: Die Umsetzung von Methylencampherchlorid mit Magnesiumalkyl- (resp. Magnesiumaryl-) Verbindungen zu den entsprechenden alkylierten (arylierten) Methylencampherderivaten erfolgt nicht quantitativ, sondern ein gewisser Teil des Halogens im Methylencampherchlorid tritt nicht in Reaktion.

Analyse des reinen Aethylmethylencamphers:

0,1699 gr Substanz gaben 0,5051 gr CO_2 und 0,1611 gr H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden:
C = 81,18 %	C = 81,08 %
H = 10,49 %	H = 10,60 %

Nebenprodukt des Propylidencamphers, Schmpt.: 169—170°.

Bei den Versuchen zur Entchlorung des Propylidencamphers wurde auch amalgamiertes Aluminium angewendet. 40 gr. halogenhaltiges Aethylderivat in 250 ccm absolutem Aether wurde im Dreihalskolben unter kräftigem Rühren im leichten Sieden gehalten und 40 gr Aluminiumgranalien [1]), die in einer ätherischen Sublimatlösung mehrmals unter Erwärmung stark amalgamiert worden waren, zugesetzt. Dann wurde langsam im Zeitraume von 4 Std. 20 ccm Wasser zugegeben. Nach der Aufarbeitung erhielt man neben 3 gr Propylidencampher, der noch Spuren Chlor enthielt, ein fast farbloses, dickliches Harz, das aus dem Luftbade destilliert wurde (Sdpt. $_{13}$: 239—241°). Das gleiche Produkt erhielt ich, als der Propylidencampher bei der Bildung aus Methylencampherchlorid und dem Magnesiumalkylhalogenid mit einem Ueberschusse (100 %) von Magnesium dargestellt wurde. Auch da war die Ausbeute an Propylidencampher im Verhältnis zur Menge des hochmolekularen Körpers 8 : 25.

Nachdem sich nach halbjährigem Stehen in der Kälte endlich in der dicken zähen Masse Kristalle gebildet hatten — alle früheren Kristallisationsversuche hatten fruchtlos geendet —, wurden diese auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert. Erst nach der 7. Kristallisation aus Alkohol hatten die weissen verfilzten Nadeln des Körpers den konstanten Schmpt.: 169—170°.

[1]) Versuche mit kleinern Mengen Aluminium hatten nicht den gewünschten Grad von Halogenfreiheit bewirken können (s. o.).

Eine vorläufige Analyse wies auf einen Körper von der ungefähren Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O$ hin (Mol. Gew. 368,3). Als Mol. Gew. fand ich 359,7.[1])

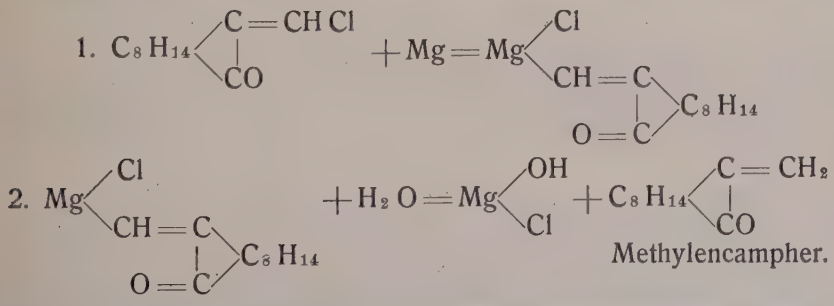
Wie diese Bestimmungen zeigten, fiel dieser Körper ganz aus unserer Reihe. So konnten wir uns nicht entschliessen, von diesem Produkte, das wir nach seiner schliesslichen Reinigung nur in Bruchteilen eines Grammes erhalten hatten, und das demgemäss nur das Resultat eines Teils einer Reihe von Nebenreaktionen war, die für die Darstellung von Kupfersalzen, Semicarbazonen oder Oximen nötigen grösseren Mengen darzustellen und so unsern Vorrat an Ausgangsmaterial allzusehr zu schwächen.

Der Reaktionsverlauf zwischen Methylencampherchlorid und Magnesium in ätherischer Lösung.

(Versuche zur Darstellung der Organomagnesiumverbindung des Methylencampherchlorids).

Bei der Darstellung des Aethylmethylencamphers drängte sich mir die Frage auf, ob es nicht möglich sei, eine *Grignard*'sche Lösung aus Methylencampherchlorid und Magnesium herzustellen, die dann ihrerseits mit Bromäthyl in Reaktion gebracht, Aethylmethylencampher ergeben sollte. Die Magnesiumverbindung des Methylencampherchlorids hätte auch in Verbindung mit andern Körpern interessante theoretische und praktische Fragen lösen können.

Es musste also versucht werden, folgende Gleichungen zu realisieren:



[1]) Zur Mol. Gew. Bestimmung wurde die Gefrierpunktsmethode angewandt (Beckmann'scher Apparat). Als Lösungsmittel wurde reines Benzol verwendet ($Sdpt._{743}$: 80,36°).

0,1879 gr. Substanz in 11,43 gr Benzol (= 13,10 ccm b. 24°) gaben als mittlere Gefrierpunktserniedrigung 0,2331°. Also Molekulargewicht 359,7.

Zeigte der Versuch die Bildung von Methylencampher an, so war der Rückschluss auf eine normale Camphermagnesiumverbindung erlaubt. Diese hätte aller Voraussicht nach wieder normal mit aromatischen und aliphatischen Halogenverbindungen, Ketonen etc. reagieren können.

Die ersten Versuche scheiterten daran, dass sich in der normalen Apparatur trotz kräftigstem Turbinieren ein dickes, rotes Salz bildete, das das Magnesium einhüllte und so den weiteren Verlauf der Reaktion mechanisch hinderte.

Später verfuhren wir folgendermassen: 4,9 gr aktiviertes Magnesium wurden mit 50 ccm Aether und 50 ccm Benzol überschichtet und 39,9 gr Methylencampherchlorid tropfenweise zugesetzt. Gleich die ersten Tropfen bewirken eine heftige Reaktion: die Lösung kommt zum kräftigen Kochen, etwas rötliches Salz scheidet sich aus, und die Flüssigkeit nimmt eine tiefviolette Färbung an. Gegen Schluss ist die Reaktion träger. Nachdem alles Methylmethylencampherchlorid zugesetzt ist, wird noch eine halbe Stunde erwärmt. In der rotschwarzen Lösung ist fast alles Magnesium verschwunden. Als das Produkt der Reaktion erhält man nach der üblichen Weiterbehandlung und Zersetzung mit Wasser ein dickes Harz. Nach einer mühsamen und verlustreichen Aufarbeitung konnte ich so neben viel Harz einen Körper feststellen, der sich durch Kristallisation aus Alkohol reinigen liess. Man erhielt ihn aus der 7. Kristallisation in weissen kleinen Kristallen vom Schmpt.: 254—256° (0,7 gr). Dieser hochschmelzende, halogenfreie, in Alkohol schwerlösliche Körper, der aus verschiedenen Portionen mit demselben Schmelzpunkt isoliert werden konnte[1]), bewies, dass der Reaktionsverlauf nicht der gewünschte war.

Nach diesem negativen Resultat änderte ich die Versuchsanordnung ab. Ich aktivierte 12,2 gr Magnesiumspäne mit Jod solange, bis die Oberfläche braun und die Struktur der Späne krümelig geworden war. Dann überschichtete ich sie in einem Dreihalskolben mit 150 ccm Aether und gab langsam 100 gr Methylencampherchlorid in 150 ccm Benzol zu, ohne dass eine

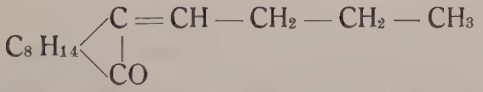
[1]) Eine vorläufige Analyse wies auf die Formel $(C_{10}H_{14}O)_x$ hin.

Reaktion eintrat. Darauf wurde die Mischung auf dem Wasserbade unter kräftigem Turbinieren 20 Std. lang erwärmt und dann mit kalter Salmiaklösung zersetzt. Nachdem im Vacuum die letzten Reste Benzol und Aether vertrieben waren, erhielt man eine feste gelbe Masse, die sich durch Vacuumdestillation nicht reinigen liess. Aus verdünntem Alkohol dagegen kam ein gelbliches Pulver in grosser Menge heraus. Dieses Produkt ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus einem Gemische von Ligroin und Chloroform konnten wir in einer Probe nach dem völligen Abdunsten des Lösungsmittels dieselben beiden Körper erhalten, die wir schon beim Methylmethylencampher festgestellt hatten:

1. gelbliche spiessige Nadeln, Schmpt.: 280—281°,
2. weisses Kristallpulver, Schmpt.: 183—184°.

Dieses Resultat[1]) zeigte endgültig, dass die Reaktion zwischen Magnesium und Methylencampherchlorid nicht nach der vermuteten einfachen Bildungsgleichung, sondern komplizierter verläuft.

3. Propylmethylencampher (Butylidencampher).[2])



Eine *Grignard*'sche Lösung aus 16,2 gr Magnesium, 300 ccm Aether und 77 gr Propylbromid[3]) liess ich in der früher geschilderten Weise auf 100 gr Methylencampherchlorid in 100 ccm Aether einwirken. Bei der Vacuumdestillation erhielt ich 68,1 gr chlorhaltiges Rohprodukt vom Sdpt.$_{14}$: 135—137° (F. i. D.). Zur Entfernung des Chlors wurde nun das Propylderivat 3 Std. mit den gleichen Volumina methylalkoholischem Kali (1:2) und Alkohol auf dem

---

[1]) Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol, Hydrazinsulfat in Alkohol, liessen sich aus dem gelben Körper nicht die entsprechenden Derivate erhalten, die man hätte isolieren können. Auch der sog. „Crismer'sche Körper" ($Zn\,Cl_2 \cdot 2\,NH_2OH$), den wir zu diesem Zwecke darstellten (Bulletin d. l. société chimique de Paris (1890) III. 3, S. 115), konnte die Bildung des Oxims nicht bewerkstelligen, obschon ihn Haller [Compt. rend. 112, 1493 (1891)] bei ähnlichen Körpern mit Erfolg benutzt hatte.

[2]) Haller stellte [Compt. rend. 142, 1309 (1906)] einen Isobutylidencampher dar, Sdpt.$_{10}$: 145°; $[\alpha]_D = 114{,}4°$.

[3]) Eine Probepolarisation ergab die Drehung: $\alpha = \pm 0°$.

Wasserbade gekocht. Dann goss ich in viel Wasser, ätherte aus, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte den Aether ab. Die Vacuumdestillation ergab ein campherartig riechendes, wenig gelblich gefärbtes, dünnflüssiges Oel vom Sdpt.$_{12}$: 132—133°, das noch nicht völlig halogenfrei war. Um die letzten Halogenspuren zu entfernen, destillierte ich das Propylderivat über etwas Natrium. Im Gegensatze zum Aethylidencampher tritt hier ausser der

Polarisation des Propylmethylencamphers.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F\ [\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	58,40°	75,96°	93,84°	134,06°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}9380$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	124,51°	161,95°	200,07°	285,83°	2,30	161,3
	$[M]_\lambda$	256,7°	333,9°	412,5°	589,3°		

b. in Benzol.

Rohr = 1 dm	α_λ	9,33°	12,40°	15,35°	21,92°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8825$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	112,57°	149,32°	185,40°	264,75°	2,35	152,2
p = 9,38	$[M]_\lambda$	232,0°	307,8°	382,2°	545,9°		

Refraktion des Propylmethylencamphers.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}48621$	61,69	61,99	62,73	63,37	1,05	1,70	Ber.
$n_D = 1{,}48946$	63,13	63,49	64,41	65,17	1,28	2,04	Gef.
$n_\beta = 1{,}49778$	1,44	1,50	1,68	1,80	0,23	0,34	M. E.
$n_\gamma = 1{,}50490$	0,70	0,72	0,81	0,87	21,9%	20,0%	Σ. E.

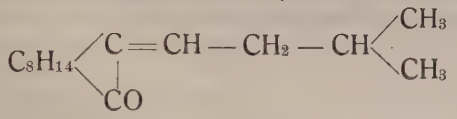
intensiven Rotfärbung[1]) keine unerwartete Erscheinung ein. Sdpt.$_{12}$: 131—132° (F. i. D.).

Analyse des reinen Propylmethylencamphers:

0,1548 gr Substanz gaben 0,4625 gr CO_2 und 0,1478 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{22}O$:	Gefunden:
C = 81,47 %	C = 81,48 %
H = 10,76 %	H = 10,86 %

4. Isobutylmethylencampher (Isoamylidencampher).



a. Darstellung des Isobutylbromids:

Isobutylbromid wurde von *Norris*[2]) durch Destillation des Alkohols mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhalten. Wir stellten das Bromid aus dem Alkohol mit Phosphortribomid dar.

In einem Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 112 gr (= 1½ Mol) ungereinigter Isobutylalkohol gegeben und dazu langsam 200 gr Phosphortribromid (= 65 gr Ueberschuss) zugetropft. Es trat eine kräftige Reaktion ein, und die Flüssigkeit kam zum Sieden. Gegen den Schluss der Zugabe des Bromids wurde die Intensität der Reaktion wesentlich geringer. Dann erwärmte man ½ Std. auf dem Wasserbade, goss auf Eis, wusch mit Soda zweimal aus und trocknete über Chlorcalcium. So erhielten wir 140 gr Isobutylbromid Sdpt.$_{743}$: 90—91° (F. i. D.)

b. Ausführung der Synthese:

14,0 gr Magnesiumspäne in 250 ccm trockenem Aether werden mit Jodmethyl etwas aktiviert und dann unter Rühren mit

[1]) Der dunkelrote, harzige Rückstand wurde mit Aether aufgenommen. Beim Schütteln mit Wasser verschwand die rote Farbe augenblicklich. Beim Benzylidencampher, der mit einem Stückchen Natrium erhitzt worden war, trat beim Schmelzen des letzteren dieselbe Farbe auf. Die Phenyläthyl- und Phenylpropylmethylencampherderivate verhalten sich entsprechend. Ob man in dieser Erscheinung ein Analogon zu den Schlenk'schen Metalladditionen sehen darf, diese Frage könnte erst an Hand der Schlenk'schen Vorschriften mit genauen Versuchen entschieden werden.

[2]) Ann. d. Ch. 379, 292 (1911).
Am. chem. Journal 38,640 (1907).

68,4 gr Isobutylbromid, das tropfenweise zugeführt wurde, in Reaktion gebracht. Die fertige Lösung wurde darauf über Nacht stehen gelassen. Dann fügte ich unter kräftigem Turbinieren die *Grignard*'sche Lösung zu 80 gr Methylencampherchlorid in 80 ccm Aether. Die Ausbeute betrug nach der üblichen Aufarbeitung 65 gr noch etwas halogenhaltiges Rohprodukt. Auch hier enthält der Isoamylidencampher nach der Behandlung mit alkoholischem

Polarisation des Isobutylmethylencamphers.

a. in Substanz

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = ½ dm	α_λ	55,03°	72,66°	89,69°	127,94°		
$d_4^{20} = 0{,}9275$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	118,67°	156,69°	193,40°	275,90°	2,32	157,3
	$[M]_\lambda$	261,3°	345,0°	425,9°	607,5°		

b. in Benzol.

Rohr = 1 dm	α_λ	9,63°	12,75°	15,74°	22,34°		
$d_4^{20} = 0{,}8802$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	109,55°	145,04°	179,05°	254,12°	2,32	144,6
p = 9,98	$[M]_\lambda$	241,2°	319,4°	394,3°	559,5°		

Refraktion des Isobutylmethylencamphers.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}48419$	66,29	66,61	67,40	68,08	1,12	1,82	Ber.
$n_D = 1{,}48772$	67,95	68,37	69,35	70,18	1,40	2,23	Gef.
$n_\beta = 1{,}49594$	1,66	1,76	1,95	2,10	0,28	0,41	M. E.
$n_\gamma = 1{,}50295$	0,75	0,79	0,88	0,95	25,0 %	22,5 %	Σ. E.

Kali[1]) noch Spuren Halogen, die durch Destillation über Natrium entfernt werden müssen. Der reine Isoamylidencampher ist ein leichtflüssiges, farbloses, aromatisch riechendes Oel vom Sdpt.$_{12}$: 136—138° (F. i. D.).

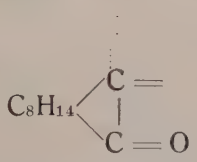
Analyse des halogenfreien Isobutylmethylencamphers:

0,2175 gr Substanz gaben 0,6526 gr CO_2 und 0,2125 gr H_2O

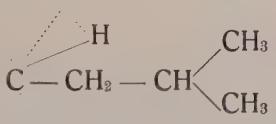
Berechnet für $C_{15}H_{24}O$:	Gefunden:
C = 81,74 %	C = 81,83 %
H = 10,99 %	H = 10,93 %

Ozonisation des Isobutylderivates.

Zum Stukturbeweise ozonisierte ich in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe je einen Vertreter. Der Isoamylidencampher musste durch Ozon in folgende Körper aufgespalten werden können:



Campherchinon



Isovaleriansäure

Zur Bildung des Ozonids liess ich auf je 10 gr Isobutylmethylencampher in 60 gr Tetrachlorkohlenstoff unter Eiswasserkühlung ca. 6—7prozentiges, ungereinigtes Ozon während 10 Std. einwirken. In dieser Weise verarbeitete ich 35 gr des Isobutylderivates. Dann verkochte ich das gebildete Ozonid 2 Std. lang mit Wasser auf dem Wasserbade, machte sodaalkalisch und trieb das Campherchinon, das sich schon während der Ozonisation selbst durch eine intensivere Färbung der Lösung und einen an den Wänden des Reaktionsgefässes fest haftenden Belag verraten hatte, mit Wasserdampf über. Die wässrige Lösung wurde, nachdem viel Kochsalz zugesetzt war, ausgeäthert und der Aether abgedunstet. Das rohe Campherchinon hatte einen füchterlichen,

[1]) Aus der alkalischen Lösung konnten nur Spuren Oxymethylencampher zurückgewonnen werden (s. Methode b. Propylidencampher; vgl. das beim Aethylidencampher Gesagte), ein Beweis, dass das „Rohprodukt" des Isoamylidencamphers nur wenig unverändertes Methylencampherchlorid enthielt.

Kopfweh machenden Geruch[1]). Ich kristallisierte es aus Petroläther um und erhielt so 5,5 gr reines Campherchinon in langen, prächtigen, geruchlosen, gelben Nadeln vom Schmpt.: 198°[2]).

Der vom Campherchinon befreite Kolbenrückstand wurde eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert, und die Isovaleriansäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Kolben hinterblieb noch in grösserer Menge ein schwerlöslicher Körper. Er wurde abfiltriert und dreimal aus Wasser umkristallisiert. So erhielt ich Camphersäure in farblosen, gut ausgebildeten Kristallen vom Schmpt.: 186—187°[3]) (mehrere gr).

Die wässrige Lösung der Isovaleriansäure titrierte ich mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge und dampfte zur Trockne ein (= 9,49 gr Natriumsalz). Die vollständig trockene Alkaliverbindung[4]) wurde mit Phosphorsäure in die Komponenten gespalten und dann die Isovaleriansäure destilliert beim Sdpt.$_{745}$: 173,7° (F. i. D.)[5]).

Analyse: $C_5H_{10}O_2$.

0,3510 gr Isovaleriansäure brauchten 34,27 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH = 99,71% Isovaleriansäure.

(34,81 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge = 100% Isovaleriansäure.)

5. Allylmethylencampher. (Versuche).

a) Darstellung von Allylbromid:

Gewöhnlicher technischer Allylalkohol wurde zweimal je mehrere Tage über Pottasche getrocknet. Die Destillation ergab so einen wasserfreien Allylalkohol vom Sdpt.: 92—95°.

Je 200 gr dieses Alkohols wurden ohne weiteres Destillieren im Bromwasserstoff-Kontaktapparat, in dem das Brom durch einen Thermoregulator in einem Wasserbade auf konstanter Temperatur von 48—50° gehalten wurde, einem kräftigen Bromwasserstoffstrome mehrere Tage lang ausgesetzt, bis die Gewichtszunahme

---

[1]) Dies ist recht merkwürdig, da das nach Claisen und Manasse aus Isonitrosocampher dargestellte Campherchinon angenehm honigartig riecht.

[2]) Bartelt: Schmpt.: 198°.

[3]) K. Bartelt, die Terpene und Campherarten (Heidelberg 1908): Schmpt. 187°.

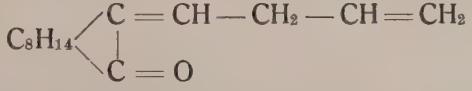
[4]) Aus einer Probe Natriumsalz wurde mit Silbernitrat das schwerlösliche Silbersalz der Isovaleriansäure gefällt. Die zwei übereinstimmenden Analysen zeigten aber, dass das Ausgangsprodukt noch nicht genügend rein gewesen war.

[5]) Beilstein: Sdpt.: 176,3°.

278,8 gr betrug, und wir das Allylbromid so als rohes, braungefärbtes Oel erhalten hatten. Zur Entfernung von Säure und Alkohol wurde es mehrmals mit Wasser und verdünnter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dann liess ich über möglichst wenig Chlorcalcium trocknen und destillierte. Ich erhielt so das absolut farblose Bromid vom Sdpt.$_{745}$: 71° in einer Ausbeute von 59%.

b) Synthese:

Trotzdem wir die Erfahrungen der Litteratur berücksichtigten [1]) und die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise variierten, gelang es uns nicht, das gesuchte Derivat des Methylencamphers



zu erhalten.

Darstellung des Magnesiumallylbromids:

Zu 3 gr Magnesium (= 25% Ueberschuss) suspendiert in 100 ccm Aether wurde langsam 18,2 gr Allylbromid (= 50% Ueberschuss wegen der Bildung von Diallyl) unter kräftigem Rühren zugetropft. Da hierbei eine heftige Reaktion und ein starkes Kochen des Aethers entstehen, und so die Bildung des Diallyls erleichtert wird, so wurde die *Grignard*'sche Lösung so kühl gehalten (Wasserkühlung), dass der Rückflusskühler kaum in Funktion trat. Gegen Schluss wurde etwas weniger gekühlt, da die Reaktion träger verläuft, dann eine Stunde lang stark turbiniert und längere Zeit stehen gelassen. Neben dem starken, aufdringlichen Geruche des Diallyls war noch eine ziemlich grosse Menge unverändertes Magnesium bemerkbar.

Einwirkung auf Methylencampherchlorid:

Die so dargestellte Lösung liessen wir unter kräftigem Turbinieren so langsam zu 20 gr Methylencampherchlorid in 25 ccm Aether zutropfen, dass gerade noch eine merkliche Erwärmung ein-

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1908, II. (Jaworski) 1412; ibid. 1910, I. (Tarassow) 739; ibid. 1910, I. (Kusjmin) 739; H. Proske, Diss. Basel 1910, S. 56; H. Rupe und A. Jäger, Ann. d. Ch. 402, 173 (1913).

trat. Jedoch wurde ein längeres Sieden des Aethers tunlichst vermieden. So erhielten wir anfangs ein kanariengelbes, dann ein rötliches Salz. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch unter leichter Erwärmung eine Stunde gerührt. Nachher bildete sich beim ruhigen Stehen über einem dicken weissen Niederschlag eine obere Schicht von roter Farbe. Zersetzung mit eiskalter Salmiaklösung und Trocknung der Aetherlösung mit geglühtem Magnesiumsulfat erfolgte in üblicher Weise.

Bis dahin verlief die Reaktion ganz normal[1]). Nun aber zeigte sich bei der Vacuumdestillation aus dem Oelbad eine ganz unerwartete Erscheinung: nach einigen Tropfen Vorlauf kam die Flüssigkeit plötzlich ins Schäumen, und unter starkem Beschlage spaltete sich ein Gas ab. Diese Reaktion trat das eine Mal beim Sdpt.$_{14}$: 128° (Oelbad 153°), das andere Mal beim Sdpt.$_{13}$: 134° (Oelbad 160°) und sonst bei ähnlichen Temperaturen ein. In jedem Falle erhielt man, auch aus jenen Portionen, wo infolge der geringen Substanzmenge oder anderer Zufälligkeiten die Zersetzung äusserlich unmerklich war, neben ziemlich viel Harzrückstand ein gelbliches, stark chlorhaltiges und nach Salzsäure riechendes, saures Oel von je nach den zufälligen Zersetzungstemperaturen verschiedenen Siedepunkten.

Durch Versuchsänderungen (Zufügen des Chlorids zur fertigen *Grignard*'schen Lösung, Aenderung der Temperatur bei deren Darstellung oder bei der Synthese) konnte kein merklich günstigeres Resultat erzwungen werden.

Das Rohöl wurde nun mit den doppelten Volumina Alkohol und methylalkoholischem Kali vermischt. Das Gemenge erwärmte sich von selbst bis fast zum Siedepunkte des Alkohols unter Braunfärbung und Chlorkaliumausscheidung. Dann wurde 8 bis 10 Std. gekocht und ausgeäthert[2]). Die Vacuumdestille ergab ein

[1]) Ueber andere Allylverbindungen des Oxymethylencamphers und Camphers vgl. u. a.: Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3157 (1912); Brühl, ebenda 35, 3627 (1903); Haller, Compt. rend. 136, 788 (1903); Malgrem, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2627 (1903).

[2]) Sollte nach der Vacuumdestillation noch eine ziemliche Menge Halogen vorhanden sein, so muss die Behandlung mit alkoholischem Kali wiederholt werden. — Aus der alkalischen Lösung konnten wieder grössere Mengen Oxymethylencamphe isoliert werden, die nach der Umkristallisation den Schmpt. 81—82° zeigten.

fast farbloses Oel, das noch Spuren Chlor aufwies. Nach der Destillation über Natriumstückchen erhielt ich das reine, chlorfreie, farblose Produkt, ein leichtflüssiges Oel von angenehmem campherborneolartigem Geruch (nur in frischem Zustande) und dem Sdpt.$_{13}$: 107—108°. Die Ausbeuten waren naturgemäss sehr schlecht.

Analysen:

1. 0,2568 gr Substanz gaben 0,2257 gr H_2O und 0,8491 gr CO_2.
2. 0,2352 „ „ „ 0,2045 „ „ „ 0,7772 „ „[1])

Gefunden:

1. C = 90,18 % H = 9,83 %
2. C = 90,12 % H = 9,73 %

Diese Analysen würden auf einen *reinen Kohlenwasserstoff* der Formel $(C_{10}H_{13})_x$ schliessen lassen[2]).

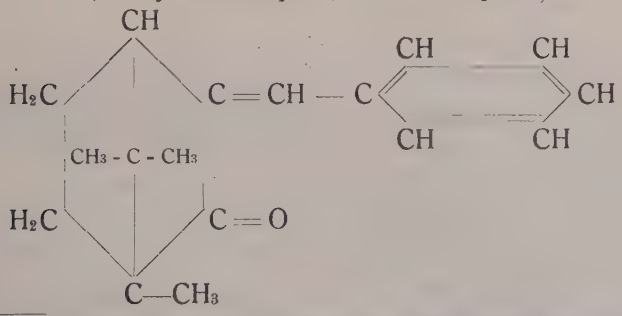
Welche Umstände das bei der *Grignard*'schen Reaktion zweifellos entstandene normale Allylderivat des Methylencamphers bei der Destillation zur Aufspaltung und Umlagerung in einen reinen Kohlenwasserstoff brachten, konnte noch nicht festgestellt werden.

---

b) Aromatische Reihe.

1. Phenylmethylencampher.

(Benzylidencampher, Benzalcampher.)



[1]) Nach der ersten Analyse noch einmal aus dem Claisenkolben destilliert.

[2]) $(C_{10}H_{13})_x$ entspricht: C = 90,16 %; H = 9,84 %. Der relativ niedrige Siedepunkt macht hochmolekulare Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes unwahrscheinlich. Die Formeln $(C_{10}H_{14})_x$ und $(C_{10}H_{12})_x$ würden die Werte ergeben:

$C_{10}H_{14}$: C = 89,48 %; H = 10,52 %.
$C_{10}H_{12}$: C = 90,84 %; H = 9,16 %.

Diesen Körper stellte *Haller*[1]) durch direkte Einwirkung des Benzaldehyds auf eine alkoholische Natriumäthylatlösung des Camphers her. Er erhielt die optisch-aktive Form vom Schmpt. 95—96° und $[\alpha]_D^{20} = 425{,}11°$ (in Toluol), die racemische vom Schmelzpunkt 78°.

Wir erhielten den Benzylidencampher aus Phenylmagnesiumbromid und Methylencampherchlorid und gewannen so einen wertvollen Stützpunkt für die Richtigkeit unserer strukturchemischen Anschauungen über unsere Methylencampherderivate.

Wir fügten eine Phenylmagnesiumlösung aus 10,1 gr (= 25% Ueberschuss) Magnesium, 65,4 gr (= 25% Ueberschuss) Brombenzol in 200 ccm absolutem Aether zu 66,1 gr Methylencampherchlorid in demselben Volumen Aether. Die Apparatur war die gleiche wie bei der Synthese des Methylmethylencamphers. Beim Zutropfen und kräftigen Turbinieren erwärmte sich die Lösung nach den ersten Zusätzen unter Rotfärbung und man hielt den Aether durch Bemessung der Zugabe der *Grignard*'schen Lösung im Sieden. Dann erwärmten wir nach Schluss der Reaktion eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und liessen 2 Stunden ruhig stehen, wobei sich die Flüssigkeit in eine untere dunkelrote und eine obere hellere Schicht trennte. Beim Zersetzen mit eiskalter Salmiaklösung entstand vorübergehend ein Niederschlag, der aber nach einiger Zeit von selbst verschwand. Neben einem honigartig riechenden, ziemlich grossen Vorlauf, besonders zwischen 130—140° (13 mm), ging beim $Sdpt._{13}$: 195—197° (F. i. D.) die Hauptmenge (25 gr) des Benzalcamphers über, die vollständig halogenfrei war.

Da der Benzylidencampher mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig ist, so ist diese Reinigungsmethode nicht empfehlenswert. Man presst am besten das Rohprodukt auf Ton ab und kristallisiert aus Alkohol oder Petroläther um. Auch aus den unmittelbaren Vor- und Nachläufen kann man noch grössere Quantitäten Phenylderivat erhalten.

---

[1]) Compt. rend. 112, 1490 (1891); ibid. 113, 22 (1891); ibid. 128, 1370 (1899); Ber. d. d. ch. Ges. 24, III. 732 (1891) Ref.; Compt. rend. 130, 689 und 1363 (1900).

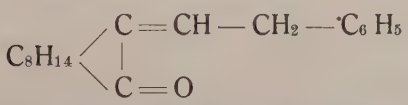
Polarisation des Phenylmethylencamphers in Benzol.

		Licht	C	D	E	F		$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F \cdot [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm		α_λ	28,82°	38,12°	47,40°	66,30°			
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,8928		$[\alpha]^{20}_\lambda$	322,48°	426,55°	530,40°	741,87°		2,30	.419,9
p = 10,01		$[M]_\lambda$	773,8°	1023,7°	1273,0°	1780,5°			

Die grossen, schön ausgebildeten, farblosen Kristalle sind in kaltem Alkohol, Petroläther, Essigsäure schwerer, in Aether, Benzol, Toluol leicht löslich und haben den Schmpt.: 99°.

2. Benzylmethylencampher.

(Phenyläthylidencampher.)



Wie beim Allylderivat, so waren auch beim Benzylkörper eine umfassende Reihe von Versuchen nötig um die besten Bedingungen zur Synthese zu finden. War es aber trotzdem beim Allylkörper nicht gelungen das *normale* Methylencampherderivat zu erzwingen, so gelang es beim Phenyläthylidencampher vollständig. Es musste versucht werden den Halogengehalt zu eliminieren, die Zersetzung bei der Destillation, die anfänglich wie beim Allylderivat auftrat, zu vermeiden und den Prozentsatz von Nebenreaktionen herabzudrücken.

Das Einfliessenlassen von Methylencampherchlorid zur fertigen *Grignard*'schen Lösung[1]) (also umgekehrt wie gewöhnlich), ein grosser Ueberschuss[2]) (200%) des Magnesiumsalzes, die direkte Synthese[3]) aus Methylencampherchlorid, Benzylchlorid und Magne-

[1]) Sehr grosser, braungefärbter Vorlauf, bei 130° farblos werdend (13 mm), Zersetzung der Mittelfraktion, viel hochsiedendes Harz.

[2]) Niedriger Halogengehalt, massenhafter Rückstand.

[3]) Grosser, braungefärbter Vorlauf, grosser Nachlauf, Mittelfraktion ziemlich chlorarm.

sium in einer Phase, — alle diese systematisch angelegten Versuche hatten keinen oder nur nach einer Richtung hin Erfolg.

Dagegen gelang es durch zwei einfache äusserliche Versuchsänderungen der Schwierigkeit Herr zu werden: durch Verarbeitung grösserer Quantitäten und durch niedrige Temperatur[1]) bei der Synthese des Benzylmagnesiumchlorides und des Benzylderivates. Zu 44,2 gr Magnesium unter 1000 ccm Aether liess ich unter kräftigem Rühren und starker Wasserkühlung 235,2 gr Benzylchlorid so langsam (Dauer 3 Std.) zufliessen, dass selten ein Kondenstropfen im Kühler auftrat. Nach Schluss der Zugabe wurde noch ohne zu kühlen 1 Stunde kräftig gerührt und 1 Stunde stehen gelassen. Bei dieser Versuchsanordnung wurde die Bildung von Dibenzyl praktisch ausgeschaltet.

Die Zugabe dieser Lösung zu 300 gr Methylencampherchlorid (ohne Aether) erfolgte wie üblich, nur wurde durch kräftige Kühlung eine lebhafte Reaktion verhindert. Es trat das bekannte rötliche Salz auf. Zum Schlusse wurde noch 1 Stunde gerührt[2]). Die Weiterverarbeitung ging in der normalen Weise. Die Vacuumdestillation aus dem Luftbad ergab neben 135 gr gelblichem, chlorhaltigem Vorlauf (Sdpt.$_{12,5}$: 145—198°) 205 gr Rohprodukt (Spuren Halogen)[3]) des Benzylmethylencamphers vom Sdpt.$_{12,5}$: 199—208° und eine ziemliche Menge gelbes dickes Oel als Rückstand. Nach der mehrmaligen Reindestillation erhielt man ein absolut chlorfreies, etwas grünlichgelbes und fast geruchloses, schwer flüssiges Oel vom Sdpt.$_{12}$: 199—202° (F. i. D.).

Analysen:

1. 0,2314 gr Substanz gaben 0,7242 gr CO_2 und 0,1737 gr H_2O
2. 0,2277 gr „ „ 0,7097 gr „ „ 0,1755 gr „

Berechnet für $C_{18}H_{22}O$:	Gefunden:	
C = 84,97 %	1. C = 85,32 %	2. C = 85,00 %
H = 8,72 %	H = 8,39 %	H = 8,62 %

[1]) Die Bildung von Dibenzyl wird dadurch sehr zurückgedrängt. Rupe und Jäger, Ann. d. Ch. 402, 183 (1913).

[2]) Dauer der eigentlichen Synthese inkl. Rühren 3½ Std.

[3]) Eine fraktionierte Destillation von Grad zu Grad vom Sdpt.$_{12}$: 188—200° zeigte, dass der Chlorgehalt gegen 200° rapid abnimmt.

Zur weiteren Reinigung für die optischen Untersuchungen destillierten wir das Benzylderivat im Hochvacuum, da wir bei der hohen Destillationstemperatur beim Vacuum der Wasserstrahlpumpe eine Polymerisation befürchteten.[1]) Wir destillierten den Körper im Anschützkolben aus dem Paraffinbad unter der Gädepumpe. Das immer noch etwas gelbgrün gefärbte Oel destillierte beim Druck von ca. 0,05 mm bei 124—126° (F. i. D.).

Die Destillation der *Rückstände des Benzylderivates* ergab keine irgendwie nennenswert einheitlichen Körper. Dagegen behandelten wir 100 gr der gelblichen, halogenhaltigen Vorläufe vom $Sdpt._{11}$: 110—150° mit der üblichen (Alhohol-alkoholisches Kali) Mischung. Nachdem die erste selbstläufige Reaktion, die sich zum kräftigen Sieden der Komponenten steigerte, vorüber war, kochten wir noch am Rückflusskühler auf dem Babotrichter 4 Std. lang. Nach der Isolierung[2]) des nun fast halogenfreien Körpers erhielten wir 26 gr farbloses, leichtflüssiges, fast geruchloses Oel vom $Sdpt._{14}$: 139—144°. Ueber einem Stückchen Natrium destilliert kochte der nun absolut halogenfreie Körper nach mehrmaliger Reindestille bei 143—144,5° (14 mm). Wie die Analysen zeigten, konnte dieses Produkt kein einfaches Methylencampherderivat mehr sein.

Polarisation von Benzylmethylencampher.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	50,16°	66,11°	81,62°	116,08°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 1,0250	$[\alpha]^{20}_\lambda$	97,87°	129,00°	159,26°	226,50°	2,31	128,6
	$[M]_\lambda$	248,6°	327,6°	404,5°	575,3°		

[1]) Parallelversuche mit Phenyläthylidencampher vom $Sdpt._{12}$: 199—202° und solchem vom $Sdpt._{0,05}$: 126° zeigten jedoch dieselbe optische Drehung.

[2]) In den alkalischen Rückständen fanden wir Oxymethylencampher in einer Menge, die 40,5 gr Methylencampherchlorid in 100 gr Benzylvorlauf entsprechen.

Polarisation von Benzylmethylencampher.

b. in alkoholischer Lösung.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm	α_λ	8,04°	10,62°	13,12°	18,57°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8234$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	98,29°	129,83°	160,40°	227,02°	2,30	128,7
p = 9,93	$[M]_\lambda$	249,7°	329,8°	407,4°	576,6°		

c. in Benzollösung.

Rohr = 1 dm	α_λ	7,80°	10,28°	12,74°	18,07°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8911$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	87,78°	115,72°	143,39°	203,31°	2,31	115,6
p = 9,97	$[M]_\lambda$	223,0°	293,9°	364,2°	516,6°		

Refraktion des Benzylmethylencamphers.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}54472$	76,40	76,86	77,95	78,91	1,56	2,53	Ber.
$n_D = 1{,}54948$	78,37	78,94	80,37		2,00		Gef.
$n_\beta = 1{,}56157$	1,97	2,08	2,42		0,44		M. E.
n_γ = Best. unmögl.	0,77	0,81	0,95		28,2%		Σ. E.

Analysen des *Nebenkörpers* des Benzylmethylencamphers:

1. 0,1889 gr Substanz gaben 0,5723 gr CO_2 und 0,1461 gr H_2O
2. 0,2484 gr „ „ 0,7506 gr „ „ 0,1905 gr „

Gefunden:

1. C = 82,63 %
   H = 8,65 %

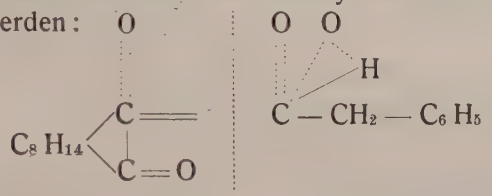
2. C = 82,42 %
   H = 8,57 %

Jedoch konnte trotz der ziemlichen Uebereinstimmung der Analysenresultate nicht entschieden werden, ob diesem Nebenkörper die Formel $(C_{12}H_{15}O)_x$, $(C_{12}H_{14}O)_x$ oder $(C_{12}H_{16}O)_x$ zugeschrieben

werden muss, da die Analysen bei so nahe beieinanderliegenden Prozentgehalten allein keine hinreichende Sicherheit gewähren.[1])

Ozonisation des Benzylmethylencamphers.

Zum weiteren Konstitutionsbeweise wurde als Vertreter der aromatischen Reihe der Phenyläthylidencampher gewählt und der Aufspaltung mit Ozon unterworfen. Dabei mussten in Analogie mit den Resultaten des Isobutylderivates folgende Körper erwartet werden:



Campherchinon (Camphersäure) Phenylessigsäure

Ich ozonisierte in vier Malen je 10 gr des Benzylkörpers in ca. der 5-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung 10 Std. lang. Darauf wurde die gelbe Flüssigkeit, in der Kristalle herumschwammen[2]), mit Wasser 3—4 Std. verkocht um die Ozonide zu zerstören und soda-alkalisch gemacht. Dann wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Das wässrige Destillat mit den Kristallen von Campherchinon wurde mit Aether vollständig extrahiert, der Aether verjagt, der Rückstand über Paraffin im Vacuumexsiccator vollständig von Aether und Tetrachlorkohlenstoff befreit und aus Petroläther umkristallisiert. Schöne gelbe Nadeln Campherchinon Schmpt.: 198° (Claisen und Manasse Schmpt.: 198°) in einer Menge von 7 gr. Der soda-alkalische Rückstand enthielt noch etwas Oel am Boden des Gefässes. Es bestand aus 6 gr unverändertem Benzylderivat vom Sdpt.$_{14}$: 200—208°, das wir nach der Extraction mit Aether und der Vacuumdestillation so zurückgewannen.

[1]) $(C_{12}H_{15}O)_x$: C = 82,25%; H = 8,63%
$(C_{12}H_{14}O)_x$: C = 82,71%: H = 8,10%
$(C_{12}H_{16}O)_x$: C = 81,76%; H = 9,15%

[2]) In einem andern Versuche ozonisierte ich 12 Std. Dann war am Schlusse an Stelle des dicken gelben Niederschlags ein braunes harziges Oel getreten. Allerdings wird so das Benzylderivat vollständig aufgespalten, aber man erhält viel unangenehme Harzbestandteile, die auch bei langem Kochen über Tierkohle nicht vollständig beseitigt werden können.

Nun wurde die alkalische Lösung des Kolbenrückstandes stark eingeengt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das

Destillat (α)

wurde soda-alkalisch gemacht und durch Abdampfen stark konzentriert, dann wieder mit Phosphorsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Nachdem dieser verjagt war, hinterblieb ein Oel, das bald erstarrte und aus Wasser umkristallisiert wurde. Wir erhielten so 0,07 gr Benzoesäure vom Schmpt. 121—124°. Aus dem Filtrat konnten wir durch Ausäthern und Umkristallisieren noch 0,02 gr Benzoesäure isolieren.[1]) Der

Kolbenrückstand (β)

wurde soda-alkalisch gemacht, eingedunstet, mit Phosphorsäure angesäuert (es fallen Schmieren aus), mit Aether extrahiert, und dann das nach dem Verjagen des Aethers entstandene Produkt im Vacuum destilliert. Da wir im Destillat Campher vermuteten, so machten wir es alkalisch und leiteten Wasserdampf ein: Resultat negativ. Dann wurde wieder angesäuert und zur Kristallisation stehen gelassen.

Die ausgefallenen Kristalle (γ) wurden abfiltriert (Filtrat (δ)), auf Ton gestrichen bis sie weiss und trocken waren, in Wasser gelöst, von den Schmieren abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Schmpt. des ausgefallenen Körpers: 120—145° (6,5 gr).

Das noch unreine Produkt (γ) wurde nun nochmals aus heissem Wasser umkristallisiert. Wir filtrierten die entstandenen schönen Prismen (Filtrat (γ')) ab und erhielten so 3,9 gr Camphersäure vom Schmpt.: 185—186° (Litteratur-Schmpt.: 187°).

Das Filtrat der Camphersäure (γ') wurde mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand (2 gr) wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzoesäure überging. Die Titration des Destillates mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge (42,8 ccm) ergab 0,5 gr Säure.

Das saure Filtrat (δ), das also von dem Gemenge vom Schmpt. 120—145° (Camphersäure (γ) und Benzoesäure (γ')) befreit war,

[1]) Ueber die Anwesenheit von Benzoesäure vgl. S. 13.

wurde neutralisiert und etwas eingedampft. Da eine fraktionierte Ausfällung nicht zum Ziele führte, ätherten wir aus, dunsteten das Lösungsmittel ab und destillierten im Vacuum von 11 mm:

Portion (δ') vom Sdpt.$_{11}$: 139—148[1]) = 1 gr (hauptsächlich Phenylessigsäure).

Portion (δ'') vom Sdpt.$_{11}$: 150—156°[1]) = 0,5 gr.

Beide Portionen wurden in Gasolin umkristallisiert. So erhielten wir senkrecht stehende Platten (δ') vom Schmpt.: 77—78° von Phenylessigsäure (0,7 gr).

Der andere Teil (δ'') bestand aus (in Gasolin schwerer löslich) Camphersäureanhydrid vom Schmpt.: 217° (0,1 gr) das in verfilzten Nadeln auskristallisierte.[2])

Die Zusammenstellung der Ozonisationsprodukte ergibt also folgendes Resultat:

a) Campherchinon = 7 gr.
   Camphersäure = 4 gr = 3,3 gr Campherchinon.
b) Benzoesäure = 0,6 gr.
   Phenylessigsäure = 0,7 gr.

Die ausgeschiedene Phenylessigsäure (0,7 gr) stand jedoch in keinem normalen Verhältnis zur Menge des Ausgangsmaterials, auch wenn man alle die vielen Verlustquellen bei der Verarbeitung reichlich berücksichtigte. Ja bei einer Versuchsanordnung konnten wir überhaupt nur Spuren Phenylessigsäure identifizieren. So blieb die Frage offen, warum die Phenylessigsäure nur in so geringen Mengen gefunden werden konnte. Ein besonderer Versuch gab darauf die Antwort.[3])

---

[1]) Mischsiedepunkte: Phenylessigsäure Sdpt.: 265,5°, Camphersäureanhydrid Sdpt.: 270° (normaler Druck).

[2]) Bei einer etwas andern Versuchsanordnung erhielten wir Camphersäureanhydrid in grösserer Menge. Zur Rückbildung in Camphersäure, aus der es bei der hohen Temperatur der Destillation entstanden war, erwärmten wir das Anhydrid auf dem Wasserbade mit verdünnter Sodalösung und kristallisierten den Körper nach seiner Isolierung aus Wasser um. So erhielten wir die Camphersäure vom Schmpt.: 186—187°.

[3]) Ein Vorversuch hatte bewiesen, dass Campher selbst durch Ozon nicht aufgespalten wird (8 gr Campher in Tetrachlorkohlenstoff 8 Std. ozonisiert: unverändert, nur Spuren Harz). Ein weiterer Versuch hatte auch gezeigt, dass die Phenylessigsäure im Gegensatze zu den Litteraturangaben mit Wasserdampf recht schwer flüchtig ist.

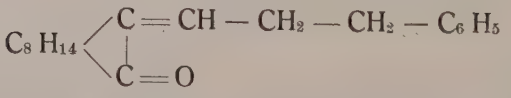
8 gr Phenylessigsäure *(Kahlbaum)* in einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wurden unter Wasserkühlung (in Eis scheidet sich die Phenylessigsäure wieder aus) 14 Std. ozonisiert. Dann verkochte ich mit Wasser, blies die Lösungsmittel mit überhitztem Dampf von 170° ab, und trieb die Phenylessigsäure mit Wasserdampf nach Möglichkeit über. Das Destillat wurde eingedampft (nachdem es genau neutralisiert worden war), mit Phosphorsäure angesäuert, wobei ein intensiver, stechender Ameisensäuregeruch auftrat, ausgeäthert und das Lösungsmittel abdestilliert. So konnte ich nur 0,2 gr Phenylessigsäure erhalten.

Der Kolbenrückstand enthielt noch wenig Phenylessigsäure neben viel Ameisensäure.[1]) Es konnte daher durch Aetherextraktion nur noch 0,8 gr rohe Phenylessigsäure Schmpt.: 70—73° neben einem braunen Harzrückstande isoliert werden.

Dieser Versuch zeigte also, dass fertig gebildete Phenylessigsäure (8 gr) durch Ozon grösstenteils (7 gr) zerstört wird. Also ist der Schluss berechtigt, dass dies in statu nascendi bei der Ozonisation des Benzylderivates noch viel leichter und vollkommener geschieht.

3. Phenyläthylmethylencampher.

(Phenylpropylidencampher).



Wir stellten Phenyläthylbromid vom Sdpt. $_{11,5}$: 93,0—93,5° aus Phenyläthylalkohol und Phosphortribromid dar[2]).

Angewandt: 1. 10,1 gr Magnesium } 25% Ueberschuss
77,0 gr Phenyläthylbromid }
300 ccm abs. Aether.
2. 66 gr Methylencampherchlorid.

Die Bildung der Magnesiumverbindung (1.) verläuft normal, doch kann statt zu kühlen gegen Schluss der Reaktion etwas er-

[1]) Stechender Geruch; ammoniakalische Silbernitratlösung wurde reduziert.
[2]) G. Wolfsleben, Diss. Basel 1913, S. 36.

wärmt werden. Bei der Synthese (2.) braucht die flotte Reaktion durch Kühlung mit Wasser nicht vermindert zu werden. Ausbeute 58,2 gr halogenfreies Rohöl vom Sdpt. $_{16}$: 206—214° [1]). Dickliches, gelbes, geruchloses Oel als Rückstand im Kolben. Der reine Körper hat den Sdpt. $_{13,5}$: 208—210° (F. i. D.) und ist ein schwerflüssiges, leicht gelblich gefärbtes Oel. Unter der Gädepumpe im Vacuum des Kathodenlichtes destilliert, bleibt die gelbliche Farbe. Sdpt. ca. $_{0,05}$: 152—154° (F. i. D.).

Polarisation des Phenyläthylmethylencamphers.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	48,76°	64,60°	79,72°	113,66°		
$d\,\frac{20}{4} = 1{,}0094$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	96,61°	127,99°	157,97°	225,20°	2,33	128,59
	$[M]_\lambda$	259,1°	342,9°	423,7°	604,0°		

b. in Benzollösung.

Rohr = 1 dm	α_λ	7,93°	10,45°	12,93°	18,35°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8896$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	89,32°	117,70°	145,52°	206,69°	2,31	117,3
p = 9,97	$[M]_\lambda$	239,5°	315,7°	390,3°	554,3°		

Refraktion des Phenyläthylmethylencamphers.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}53575$	80,99	81,48	82,62	83,62	1,63	2,64	Ber.
$n_D = 1{,}54035$	82,81	83,41	84,83		2,02		Gef.
$n_\beta = 1{,}55149$	1,82	1,93	2,21		0,39		M. E.
n_γ = war nicht bestimmbar.	0,68	0,72	0,82		23,9%		Σ. E.

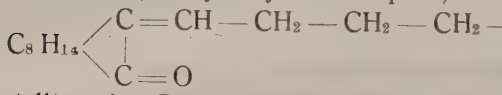
[1]) Wie schon früher erwähnt, werden die Ausbeuten bei den höheren Gliedern dieser Reihe immer besser.

Analyse:[1])
0,2056 gr Substanz gaben 0,6420 gr CO_2 und 0,1660 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}O$:	Gefunden:
C = 85,01%	C = 85,16%
H = 9,02%	H = 9,04%

4. Phenylpropylmethylencampher.

(Phenylbutylidencampher).



Wir stellten das Bromid des Hydrozimmtalkohols (1 Phenyl-3-brompropan) aus dem Alkohol mit Phosphortribromid dar[2]) vom Sdpt. $_{13}$: 113—115°[3]) (F. i. D.).

Angewandt: 1. 7,6 gr Magnesium } 25% Ueberschuss
62,2 gr Phenylpropylbromid }
250 ccm Aether abs.
2. 49,6 gr Methylencampherchlorid.
50 ccm Aether abs.

Das *Grignard*-Salz kann im gewöhnlichen Rundkolben ohne Rührwerk dargestellt werden, wobei der Geruch nach Diphenyl

Polarisation des Phenylpropylmethylencamphers.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	42,93°	56,61°	69,89°	99,28°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,9990	$[\alpha]_\lambda^{20}$	87,94°	113,33°	139,92°	198,76°	2,26	110,8
	$[M]_\lambda$	248,2°	319,8°	394,9°	560, 9°		

b. in Benzol.

Rohr = 1 dm	α_λ	7,25°	9,55°	11,78°	16,67°		
$d\,\frac{20}{4}$ = 0.8884	$[\alpha]_\lambda^{20}$	82,01°	108,03°	133,26°	188,59°	2,29	106,6
p = 10,00	$[M]_\lambda$	231,5°	304,9°	376,1°	532,2°		

[1]) Ausgeführt von Hrn. cand. phil. Bornhauser.
[2]) J. Bürgin, Diss. Basel 1911, S. 37.
[3]) J. Bürgin, Sdpt. $_{11}$: 109°.

Refraktion des Phenylpropylmethylencamphers.								
Refraktion		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}53300$		85,59	86,10	87,29	88,33	1,70	2,75	Ber.
$n_D = 1{,}53735$		87,68	88,27	89,76	91,10	2,08	3,42	Gef.
$n_\beta = 1{,}54824$		2,09	2,17	2,47	2,77	0,38	0,67	M. E.
$n_\gamma = 1{,}55814$		0,74	0,77	0,87	0,98	22,3%	24,3%	Σ. E.

sich bemerkbar macht. Im Uebrigen wird wie beim vorhergehenden Körper verfahren. Ausbeute: 39 gr halogenfreies Rohöl Sdpt.$_{13}$: 218—224°. Das reine Produkt ist ein gelbliches[1]), dickes, geruchloses Oel vom Sdpt.$_{15}$: 221—223°.

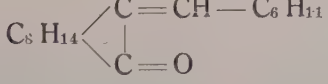
Analyse:[2])

0,1740 gr Substanz gaben 0,5433 gr CO_2 und 0,1444 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 85,04%	C = 85,15%
H = 9,28%	H = 9,28%

5. Cyclohexylmethylencampher.

(Hexahydrobenzylidencampher).



Den Hexahydrobenzylidencampher stellte *Haller*[3]) aus Natriumcampher, dessen Synthese er mit Campher und Natriumamid ausgeführt hatte, und Hexahydrobenzaldehyd dar. Sein Produkt hatte den Schmpt.: 49° und $[\alpha]_D = 131{,}39°$. Viel bequemer als mit dem sehr schwer zugänglichen Hexahydrobenzaldehyd erhält man den Körper aus Methylencampherchlorid und Cyclohexylbromid.

[1]) Die gelbliche Farbe konnte auch durch langes Kochen einer ätherischen Lösung mit Tierkohle nicht eliminiert werden.

[2]) Analysiert von Hrn. cand. phil. Takagi.

[3]) Compt. rend. 142, 317 (1906).

Angewandt: 1. 14,0 gr Magnesium (ca. 10% Ueberschuss)
80,0 gr Cyclohexylbromid (ca. 25% Ueberschuss)[1])
250 ccm Aether abs.
2. 80 gr Methylencampherchlorid
80 ccm Aether abs.

Die Darstellung des Magnesiumsalzes erfolgt im Kolben mit Rührwerk, wobei man Sorge trägt, dass die Reaktion nicht zu heftig wird (Kühlung). Die eigentliche Synthese verläuft durchaus normal. Ausbeute: 50 gr Rohöl Sdpt.$_{12}$: 171—173°. Auch der nochmals destillierte Körper, ein farb- und geruchloses Oel, ist noch etwas chlorhaltig bei einem Sdpt.$_{11}$: 171° (F. i. D.).

Polarisation des Cyclohexylmethylencamphers in Benzol.

		Licht	C	D	E	F		$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm		α_λ	8,65°	11,35°	13,94°	19,14°			
d_4^{20} = 0,8865		$[\alpha]_\lambda^{20}$	97,64°	128,13°	157,36°	216,08°		2,21	118,4
p = 9,99		$[M]_\lambda$	240,8°	315,5°	387,4°	532,0°			

Zur weiteren Reinigung lässt man erstarren und presst den Körper auf Ton ab, wobei er die öligen, halogenhaltigen Nebenbestandteile verliert. Dann löst man in Ligroin, worin das Cyclohexylderivat wie auch in Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Methyl-, resp. Aethylalkohol äusserst löslich ist, lässt bis fast zur Trockne verdunsten und presst die schönen, farblosen Kristalle zwischen Filtrierpapier ab. Der nun vollständig chlorfreie Körper hat den Schmpt.: 46—48°[2]).

Analyse[3]):

0,1864 gr Substanz gaben 0,5677 gr CO_2 und 0,1741 gr H_2O.

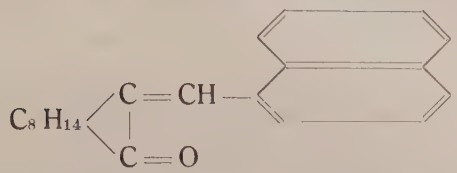
Berechnet für $C_{17}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 82,86%	C = 83,07%
H = 10,64%	H = 10,45%

[1]) Das Cyclohexylbromid wurde frisch destilliert bei einem Sdpt.$_{14}$: 54° (F. i. D.)

[2]) Wie die meisten dieser Campherderivate hat auch das Cyclohexylderivat nicht den üblichen, plötzlichen Schmelzpunkt, sondern es schmilzt sehr langsam. Man erhält darum durch etwas zu rasches Erhitzen sehr leicht zu hohe Schmelzpunkte.

[3]) Analysiert von Hrn. cand. phil. Takagi.

6. α-Naphtylmethylencampher.



Zur Darstellung[1]) dieses Körpers konnte man zwei Ausgangsprodukte wählen, die beide den gleichen Erfolg versprachen: das α-Naphtylnatrium und die entsprechende Magnesiumverbindung. Wir wählten mit gutem Erfolge den letzteren Weg.

Angewandt: 1. 7,6 gr Magnesium } 25% Ueberschuss
65 gr α-Bromnaphtalin }
200 ccm Aether
2. 50 gr Methylencampherchlorid
100 ccm Aether.

Die Darstellung des Magnesiumsalzes ging anfänglich langsam vor sich. Hatte jedoch die Reaktion nach dem Zufügen grösserer Anteile Bromnaphtalin einmal begonnen, so lief sie unter kräftigem Sieden bis zum Schlusse weiter, jedoch nie so, dass man kühlen musste. Man hatte dann eine braungefärbte, aber noch durchsichtige Flüssigkeit und erwärmte zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine halbe Stunde. Diese Lösung darf nicht allzulange stehen gelassen werden, da sich sonst das Magnesiumsalz als prächtige, aber in Aether schwer lösliche Kristallmasse ausscheidet und kaum aus dem Kolben herauszubringen ist.

Die Synthese selbst regulierte man durch Kühlen so, dass die Aetherlösung immer im leichten Sieden war. Nach Schluss der Reaktion, die bis zuletzt mit unverminderter Intensität geht, sammelte sich am Boden ein dickes, braunes Oel unter einer helleren Flüssigkeit an. Von einer Erwärmung wurde abgesehen, da nach unsrer Erfahrung eine solche die Bildung niedrig siedender Nebenprodukte (Sdpt.$_{12}$: 105—135°) beförderte. Uebliche Weiterbehandlung.

[1]) Ueber Naphtylmagnesium-Verbindungen: Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4167 (1904); Acree ibid. 37, 625 (1904); über Naphtylnatrium-Verbindungen: Am. chem. Journal 29, 588 (1903); vgl. auch Guyol, Centr.-Bl. 1906, I. 44; Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2213 (1905).

Bei der Vacuumdestillation schäumt im Anfange die Flüssigkeit (Hahnrohr einschalten). Anfänglich geht das gelbliche Nebenprodukt über. Dieses kann auch durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (180°) abgetrieben werden. Der α-Naphtylmethylencampher geht von 254—258° (12,5 mm) über und hat nach der dritten Destillation den genauen Sdpt. $_{12,5}$: 253—254° (F. i. D.). Etwas Harzrückstand.

Das gelbliche, chlorfreie, kolophoniumartige Destillationsprodukt wird zuerst aus Ligroin, dann mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. So erhält man bis 4 cm lange, farblose, durchsichtige, spiessige Kristalle, die an Phtalsäureanhydrid oder Quecksilbercyanid gemahnen. Das reine Naphtalinderivat hat den Schmpt.: 98—99,5°. Der Körper ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwerer, in Ligroin noch schwerer löslich.

Analyse[1]):

0,1500 gr Substanz gaben 0,4780 gr CO_2 und 0,1008 gr H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O$:	Gefunden:
C = 86,84%	C = 86,92%
H = 7,64%	H = 7,51%

Um alle Zweifel zu zerstreuen, dass etwa bei der hohen Destillationstemperatur der Körper optisch unrein geworden sei, vertrieben wir bei einer andern Portion im Vacuum die niedrig siedenden Nebenprodukte aus dem Oelbad. Dann wurde der dicke

Polarisation von α-Naphtylmethylencampher in Benzol.

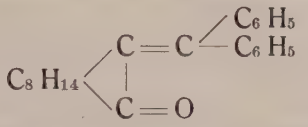
		Licht	C	D	E	F		$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
Rohr = 1 dm		α_λ	23,57°	31,67°[2])	39,76°	56,83°			
$d\,\frac{20}{4}$ = 0,8955		$[\alpha]_\lambda^{20}$	263,17°	353,62°	443,94°	634,54°		2,41	371,4
p = 10,00		$[M]_\lambda$	763,6°	1026,1°	1288,2°	1884,1°			

[1]) Ausgeführt von Hrn. cand. phil. Bornhauser.

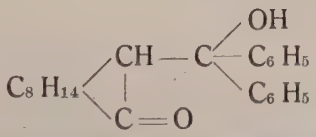
[2]) Die Substanz zeigte eine kleine Multirotation (2 mal beobachtet). Nach einer halben Stunde war die Drehung konstant. Differenz ca. 0,1°.

braune Rückstand in Alkohol gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde der Körper gereinigt. Eine Vergleichspolarisation in 10% Benzollösung ergab völlige Uebereinstimmung (also keine Racemisierung bei der Destillation).

7. Diphenylmethylencampher [1].



Behandelt man Benzylidencampher mit Magnesiumalkylen, so erhält man solide, gesättigte Körper, die schwer oxydierbar sind. So stellte *Haller* das schon von *M. Malgrem* [2]) erhaltene Diphenylcamphocarbinol



her. Wird dieses mit Ameisensäure behandelt, so bildet sich ein Isomeres. Jedoch entsteht nebenher in schlechter Ausbeute ein ungesättigtes Derivat: das Diphenylderivat des Methylencamphers. Einfacher ist dieser Körper aus Natriumcampher, der aus Natriumamid und Campher gewonnen wird, und Benzophenon darstellbar.

Polarisation des Diphenylmethylencamphers in Benzol [3]).

		Licht	C	D	E	F		$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm		α_λ	16,99°	21,77°	25,94°	32,23°			
$d_4^{20} = 0,8932$		$[\alpha]_\lambda^{20}$	189,64°	242,99°	289,53°	359,74°		1,89	170,1
p = 10,03		$[M]_\lambda$	599,6°	768,3°	915,5°	1137,5°			

[1]) Haller, Compt. rend. 142, 971 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2632 (1903).
[3]) Lösung gelbgrün gefärbt.

Nach *Haller* hat der Diphenylmethylencampher folgende Konstanten: Sdpt. $_{15}$: 250°; Schmpt.: 113,5°; $[\alpha]_D = 287°$.

Da uns die Dispersion dieses Körpers interessierte, so wurde er nach den Vorschriften *Hallers* dargestellt.[1]) Trotzdem wir 6mal aus Alkohol umkristallisierten, und unser Körper also vollständig rein war, wie die unveränderten Schmelzpunkte von 113,5° bewiesen, blieb die etwas gelbliche Farbe der grossen, an Benzalcampher erinnernden Kristalle bestehen, und die optische Drehung blieb wesentlich unter den von *Haller* gemessenen Werten.

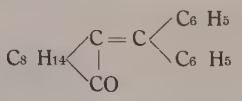
8. Anhang.

Für die Deutung der Zusammenhänge zwischen dem Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen und ihrer chemischen Konstitution ist es von entscheidender Bedeutung, dass die theoretischen Anschauungen sich auf ein experimentell bestätigtes, reiches Beobachtungsmaterial gründen. So versuchte ich die optischen Einflüsse zu studieren, die der Eintritt von strukturchemisch einfachen Kohlenwasserstoffen mit höherm Molekulargewicht und einem System von konjugierten Doppelbindungen auf den Methylencampherrest ausübt[2]). Hatte aber das Methylencampherchlorid noch mit dem Magnesiumsalz des Bromnaphtalins reagiert und so die optische Untersuchung und Vergleichung des entstandenen Methylencampherderivates ermöglicht, so reagierte das neue Ausgangsprodukt zu träge mit den an sich schon wenig reaktionsfähigen Magnesiumverbindungen des Diphenyls und Diphenylmethans und

---

[1]) Von Hrn. cand. phil. Takagi.

[2]) Der sog. „Diphenylmethylencampher" Hallers kann nicht als ein Beitrag in dieser Richtung angesehen werden. Denn der Körper



gehört nicht zu derselben Reihe wie unsre Methylencampherderivate. Der interessante Haller'sche Körper gibt optisch die Veränderung der Werte bei der Substitution des Wasserstoffatoms des Benzalcamphers durch einen Phenylrest an. Für das Studium des Einflusses der Diphenylgruppe auf den Methylencampherrest lässt er sich also direkt nicht zum Vergleiche heranziehen.

gab diesen so Gelegenheit zu Nebenreaktionen. So konnten wir nicht das gesuchte normale Diphenylderivat des Methylencamphers

und ebensowenig den Diphenylmethankörper darstellen.

Dagegen gelingt es mit reaktionskräftigen[1]) Verbindungen zweifelsohne Beobachtungsmaterial für die oben angetönten Fragen zu gewinnen. Unsere Erfahrungen mögen vielleicht bei der Darstellung solcher Diphenyl- und Diphenylmethan-Verbindungen von Nutzen sein.

a') Versuche zur Darstellung des Diphenylderivats.

1'. *Darstellung von Diphenylbromid.*

α') Durch direkte Bromierung von Diphenyl.

Nach den Angaben von *Schultz*[2]) soll man Bromdiphenyl erhalten können, wenn man 4 Tle. Diphenyl in der doppelten Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff löst und mit 5 Tlen. Brom in der Kälte während mehreren Tagen bromiert[3]). Zur Reinigung wurde destilliert. Leider sind in der Originalabhandlung keine Ausbeuten angegeben.

Es gelang uns nun nicht nach dieser Vorschrift einheitliche Produkte zu erhalten. In einer Serie von 7 vollständig durchgeführten Versuchen[4]) wechselten wir systematisch die Verhältnisse: wir bromierten mit und ohne Erwärmung, mit und ohne Bromüberschuss, in Lösungsmitteln von verschiedenen Siede-

---

[1]) z. B. mit Verbindungen, die so reaktionsfähig sind, dass sie normale Grignard'sche Salze zu geben vermögen, und nicht wie Methylencampherchlorid die ausgesprochene Neigung zur Polymerisation und Verharzung zeigen.

[2]) Ann. d. Ch. 174, 207 (1874).

[3]) Bamberger reinigte durch Uebertreiben mit nicht überhitztem Wasserdampf und kristallisierte aus Alkohol, am besten verdünntem Methylalkohol [Ber. d. d. chem. Ges. 29, 470 (1896)], um. Zur Darstellung vgl. auch Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 406 (1895).

[4]) Die Apparatur bestand aus einem Kolben mit Anschützaufsatz, dessen einer Schenkel den Tropftrichter, der andere den Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr aufnahm.

punkten (um die Reaktionstemperatur zu variieren), mit Katalysatoren wie Phosphorpentachlorid, Jod, Eisen, Sonnenlicht. Aber ob wir mit Wasserdampfdestillation, mit Vacuumdestillation, durch Kristallisation aus verdünntem Methylalkohol[1]) oder durch eine Kombination dieser Verfahren das gebildete Bromdiphenyl von unverändertem Diphenyl oder mehrfach halogenierten Derivaten zu trennen versuchten, — immer erhielten wir Gemische von wechselnden Schmelzpunkten unter 86°. Die *Schultz*'sche Methode mag für Quantitäten, wie man sie für Analysen braucht, anwendbar sein, für die Darstellung grösserer Mengen fällt sie ausser Betracht.

β') Indirekte Methode.

Darstellung von p-mono-Nitrodiphenyl.

In Abänderung der Vorschriften von *Schultz*[2]) und *Hübner*[3]) gaben wir zu 150 gr Diphenyl in 600 ccm Eisessig 120 gr Salpetersäure (spez. Gew. = 1,48) und sorgten durch Wasserkühlung, dass keine allzu heftige Reaktion eintrat. Dann kochte man eine Stunde bis keine roten Dämpfe mehr entwichen, und eine Probe, die ausgefällt und umkristallisiert worden war, den richtigen Schmelzpunkt ergeben hatte. Die ganze Portion wurde darauf nach dem Erkalten mit der doppelten Wassermenge ausgefällt, abgesogen, auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 85 gr (lässt sich verbessern) vom Schmp.: 113—114° (*Hübner* 113°).

Darstellung von p-mono-Amidodiphenyl.

Statt der Vorschriften von *Schultz*[4]) und *Hübner*[5]) erhält man besser nach *Schlenk*[6]) durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung das Amidoderivat in guter Ausbeute (87 gr aus 120 gr Nitroverbindung). Da mir anfänglich die *Schlenk*'sche Vorschrift unbekannt war, so arbeitete ich ein Verfahren aus (Reduktion mit Zinn und Salzsäure), das

[1]) z. B. hatte der gefundene Körper auch nach der 7. Kristallisation immer noch den Schmpt.: 83—84° statt 89°.
[2]) Schultz, Ann. d. Ch. 174, 210 (1874).
[3]) Hübner, ibid. 209, 340 (1881).
[4]) Ann. d. Ch. 174, 212 (1874).
[5]) ibid. 209, 342 (1881).
[6]) ibid. 368, 303 (1909).

aber in der Ausbeute hinter den *Schlenk*'schen Angaben zurückstand. Schmpt.: 48—49° (*Hübner*: 48—49°); Sdpt. $_{15}$: 191° (*Schlenk*).

Sandmeyer'sche Reaktion.

Statt in Analogie mit *Kaiser*[1]) mit Cuprobromid das Bromderivat darzustellen, verfährt man[2]) einfacher nach den Angaben *Schlenks* zur Gewinnung des Joddiphenyls.

Wir diazotierten so in einem Stutzen während 1½ Std. unter Eiskühlung 41 gr Amidodiphenylchlorhydrat in 45 gr 40% Salzsäure und 200 ccm Wasser (= 18 gr HCl konz.) mit 20 gr Natriumnitrit in 100 ccm Wasser. Langsam ging fast alles in Lösung. Dann wurde 2 Std. stehen gelassen, vom Ungelösten abgesogen und die Diazoniumlösung in eine grosse Schale, die 72 gr Kaliumjodid in wenig Wasser gelöst enthielt, gegeben: Unter braunrotem Aufblähen ging die Reaktion vor sich. Nach längerer Zeit (12 Std.) ruhigen Stehens erwärmte man noch 20 Min. auf dem Wasserbade, wobei sich die dunkle Farbe mehr gegen Gelb verschob. Nach dem Erkalten wurde abgesogen, der Niederschlag kräftig mit Natriumsulfitlösung turbiniert, neuerdings abgesogen und die rotgelbe Masse des Niederschlags mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Dann wurde aus kochendem Eisessig umkristallisiert. Besser jedoch destilliert man gleich im Vacuum und kristallisiert das beim Sdpt. $_{11}$: 183° konstant übergehende Produkt um. Schmpt.: 113—114° (*Schlenk* 112°). Das reine Produkt ist ein gelblicher, grobpulvriger Körper. Ausbeute von *Schlenk*: 65 gr Jodbiphenyl aus 60 gr Amidodiphenylchorhydrat.

2'. *Synthese.*[3])

Da wir nach der *Schlenk*'schen Vorschrift kein klares Versuchsresultat bekamen, verfuhren wir folgendermassen: Zu 12 gr Jodbiphenyl in 50 ccm trockenem Benzol und 30 ccm Aether wurde 1,8 gr Magnesium, das in der Wärme mit Jod bis zum Zerfall aktiviert worden war, unter starkem Turbinieren eingetragen und die Lösung dann während 14 Std. in gelindem Sieden erhalten.

[1]) ibid. 257, 99 und 101 (1890).
[2]) ibid. 368, 303 (1909).
[3]) Schlenk, Ann. d. Ch. 368, 303 (1909).

Zu dem gebildeten Magnesiumsalz setzten wir 6,5 gr Methylencampherchlorid in 50 ccm Aether und 50 ccm Benzol zu, wobei eine kräftige Reaktion eintrat. Dann wurde noch 8 Std. erwärmt. In der Flüssigkeit befand sich ein schwerlöslicher Körper, von dem abfiltriert wurde. Zersetzung normal.

Nach der Vacuumdestillation, der Aufarbeitung und Umkristallisation erhielten wir:

α') Diphenyl, Schmpt.: 70° in grösserer Menge.

β') Benzerythren, $C_6H_5 — C_6H_4 — C_6H_4 — C_6H_5$. Schmpt.: 307—308°[1]), weisses kristallinisches Pulver.

Der aus der Aether-Benzolmischung abfiltrierte schwerlösliche Körper wurde, da andere Lösungsmittel wie Benzol, Benzolalkohol versagten, mehrmals aus Xylol umkristallisiert. Das Benzerythren oder p-Diphenylbyphenyl löste sich in rauchender Schwefelsäure mit prächtig grüner Farbe.

γ') Das bekannte Reaktionsprodukt des Methylencampherchlorids mit Magnesium, aus dem weissen Derivat Schmpt. 183—184°, und dem gelben vom Schmpt. 280—281° bestehend.

δ') In geringer Menge: kleine, fettige Schüppchen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, Schmpt. 138—143° (wahrscheinlich das gesuchte normale Diphenylderivat).

Der Versuch hatte also gezeigt, dass das Joddiphenyl wohl eine normale Magnesiumverbindung gebildet hatte, dass aber das Methylencampherchlorid mit dem überschüssigen Magnesium leichter reagierte als mit einem organischen Salz. So reagierte die Diphenylmagnesiumjodidverbindung weiter und bildete den interessanten und wenig untersuchten Körper Benzerythren.

b') Versuche zur Darstellung des Diphenylmethanderivates.

Darstellung des Diphenylmethanbromids.

Wir stellten Diphenylmethan (Sdpt. $_{12}$: 133—134°) her und bromierten es mit gutem Erfolge nach der Methode von *F. Norris*

[1]) Vgl. Schultz und Schmidt, Schmpt.: 307—308°, Ann. d. Ch. 203, 134 (1880). Noyes und Ellis erhielten das Benzerythren vom Schmpt.: 317° [Am. chem. Journal 17,620 (1895)] beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Brombiphenyl mit Natrium. Klaudy, Fink [Monatshefte f. Ch. 21,135 (1900)] identifizieren Benzerythren mit Craken (Schmpt.: 308°). Craken löst sich in Schwefelsäure in reiner Form in blauer (in unreiner mit grüner), Benzerythren mit grüner Farbe.

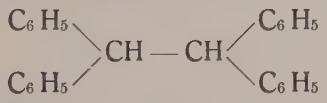
und *R. Thomas.*[1]) Diese Autoren geben als Ausbeute 86% und als Sdpt.$_{23}$: 183° an. Zur Reinigung destillierten wir unser Produkt im Vacuum beim Sdpt.$_{12}$: 172—173°.

Synthese.[2])

Zu 12,4 gr Diphenylbrommethan in 60 ccm Aether wurde unter starkem Turbinieren und gelinder Erwärmung sukzessive 1,2 gr sehr stark aktiviertes Magnesium zugefügt (4 Std.). Dann gab man langsam 10 gr Methylencampherchlorid zu. Anfänglich trat eine Trübung ein, später aber verdichtete sich diese zu einem gelben, dicken Niederschlag. Nach 12 Std. hatte sich der ganze Kolbeninhalt zu einem halbfesten Brei verdickt. Dann wurde abgesogen, und das Filtrat wie der Filterrückstand in der üblichen Weise zersetzt.

Nach der Destillation und Umkristallisation der Produkte des Filtrates erhielt man neben Spuren Tetraphenyläthan das wohlbekannte gelbe Körpergemisch, das aus Methylencampherchlorid mit Magnesium entstanden war.

Der Filterrückstand wurde zuerst aus viel Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert und ergab in grosser Menge die schönen, weissen Kristalle des Tetraphenyläthans[3])



vom Schmpt.: 211°.

C. Gesättigte Derivate des Methylencamphers.[4])

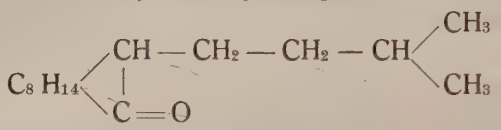
(Reduktionsprodukte).

Schon *Haller* hatte nach der Darstellung des Benzalcamphers versucht, von diesem ungesättigten Produkt das abgesättigte Deri-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2959 (1910).
[2]) Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1467 (1906).
[3]) Bilz, Ann. d. Ch. 296, 222 (1897).
[4]) Vgl. den theoretischen Teil S. 14.

vat[1]) darzustellen. Mit 5% Natriumamalgam gelang es ihm so in alkoholischer, schwachsaurer Lösung den Benzylcampher (Sdpt. $_{70}$: 220—225°; Schmpt.: 51—52°) herzustellen. Wir erhielten unsere Produkte in ähnlicher Weise.

a) Isoamylcampher.



50 gr roher, chlorhaltiger Isobutylmethylencampher wurden mit ca. dem 5fachen Volumen Methylalkohol aufgenommen und in eine grosse Pulverflasche gegeben. Diese wurde mit Eiswasser gekühlt, und man montierte in sie eine Rührvorrichtung und eine Pipette mit 50% Essigsäure.

Dann gaben wir aus einer tarierten Pulverflasche unter mässigem Turbinieren langsam Stück für Stück 3% Natriumamalgam mit der Zange in die Lösung. Als Indikator für die Basicität diente Phenolphtalein. Die auftretende rote Farbe wurde gleich mit Essigsäure[2]) zum Verschwinden gebracht. Eine eigentliche Re-

Polarisation von Isoamylcampher.

a. in Substanz.

	Licht	C	D	E	F	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1/2 dm	α_λ	23,08°	30,71°	37,97°	55,26°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}9197$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	50,19°	66,78°	82,57°	120,17°	2,39	69,98
	$[M]_\lambda$	111,5°	148,4°	183,5°	267,0°		

b. in Benzollösung[3]).

Rohr = 1 dm	α_λ	2,77°	3,75°	4,73°	7,01°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8812$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	31,29°	42,34°	53,40°	79,14°	2,52	47,85
p = 10,05	$[M]_\lambda$	69,5°	94,9°	118,6°	175,8°		

[1]) Compt. rend. 112, 1493 (1891).

[2]) Eine ev. auftretende Trübung wurde jeweils mit etwas Methylalkohol zum Weichen gebracht.

[3]) Ueber den Unterschied der Werte des gelösten und des ungelösten Körpers vgl. d. theoretischen Teil, Tab. 3.

Refraktion von Isoamylcampher.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}46769$	66,78	67,08	67,81	68,43	1,02	1,67	Ber.
$n_D = 1{,}47015$	67,12	67,42	68,15	68,77	1,03	1,65	Gef.
$n_\beta = 1{,}47612$	0,34	0,34	0,34	0,34	0,01	- 0,02	M. E.
$n_\gamma = 1{,}48108$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,9 %	- 1,1 %	Σ. E.

aktion liess sich nicht erkennen. Die groben Amalgamstücke verschwanden rasch, mit der Zeit trat eine leichte Trübung ein, und man sah Wasserstoffnebel vom Amalgam entweichen. In diesem Momente war die Reaktion beendet, und der Inhalt der Amalgamflasche wurde zurückgewogen. In unserem Falle brauchten wir 513 gr.

Dann gossen wir in viel Wasser, ätherten aus, schüttelten mit etwas Sodalösung zur alkalischen Reaktion, trockneten über geglühtem Magnesiumsulfat und destillierten im Vacuum. Ausbeute: 24 gr noch etwas halogenhaltiges Rohöl neben einem grünlich fluorescierenden, dicklichen Harzrückstand. Zur weiteren Reinigung destillierten wir zuerst mit etwas Natrium, dann ohne dieses noch einmal und erhielten so beim Sdpt. $_{11}$: 140° (F. i. D.) ein farb- und geruchloses, halogenfreies, ziemlich leichtflüssiges Oel.

Analyse:

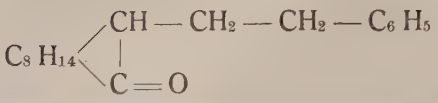
0,1663 gr Substanz gaben 0,4949 gr CO_2 und 0,1745 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 81,01 %	C = 81,16 %
H = 11,79 %	H = 11,74 %

Polarisation des Phenyläthylcamphers in Benzol.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm	α_λ	1,47°	2,03°	2,61°	4,02°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8896$	$[\alpha]\,\frac{20}{\lambda}$	16,56°	22,82°	29,22°	45,19°	2,72	28,67
p = 10,00	$[M]_\lambda$	42,4°	58,5°	74,8°	115,8°		

b) Phenyläthylcampher.



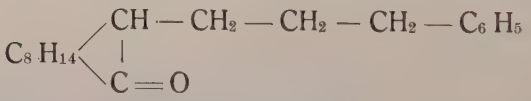
In der beim Isoamylcampher beschriebenen Weise reduzierte ich 50 gr Benzylmethylencampher mit 655 gr 3% Natriumamalgam (theoretisch 300 gr) während 4 Std. Nach Schluss der Zugabe wurde noch 1 Std. turbiniert. Neben einem hochsiedenden Pinakon vom Sdpt. $_{11,5}$: 308—309° erhielt ich 27 gr Rohprodukt. Nach einer weiteren Destillation beim Sdpt. $_{15}$: 201° und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewannen wir das gesuchte Produkt in prächtigen, spiessigen Kristallen vom Schmpt.: 60—61°.

Analyse:

0,2040 gr Substanz gaben 0,6308 gr CO_2 und 0,1751 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O$:	Gefunden:
C = 84,31%	C = 84,33%
H = 9,44%	H = 9,60%

c) Phenylpropylcampher.



Diesen Körper hatten schon *Rupe* und *Frisell*[1]) durch Reduktion aus Cinnamalcampher mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung dargestellt.

In der schon beschriebenen Weise reduzierten wir Phenyläthylmethylencampher. Wir erhielten aus 20 gr des rohen, unfraktionierten Ausgangsproduktes 8,5 gr des reduzierten Derivates.

Der Phenylpropylcampher ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdpt. $_{15}$: 208—210° (F. i. D.)[2]).

---

[1]) Frisell, Diss. Basel 1904, S. 52. Er gibt folgende optische Konstanten an: $[\alpha]_D = 66{,}35°$ (in Chloroform); $n_D = 1{,}524\,21$; $M_D = 82{,}06$ ($d\,\frac{20}{4} = 1{,}0064$).

[2]) Frisell: Sdpt. $_{11}$: 200°.

Analyse:

0,2185 gr Substanz gaben 0,6771 gr CO_2 und 0,1871 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 84,38%	C = 84,51%
H = 9,69%	H = 9,58%

Polarisation des Phenylpropylcamphers in Benzol.

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
Rohr = 1 dm	α_λ	3,42°	4,57°	5,65°	8,16°		
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8751$	$[\alpha]^{20}_\lambda$	39,19°	52,37°	64,75°	93,51°	2,38	54,32
p = 9,97	$[M]_\lambda$	105,9°	141,5°	174,9°	252,7°		

Refraktion des Phenylpropylcamphers.

$d^{20}_4 = 1{,}0008$	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}52510$	81,49	81,95	83,03	83,97	1,54	2,50	Ber.
$n_D = 1{,}52883$	82,75	83,25	84,51		1,76		Gef.
$n_\beta = 1{,}53842$	1,26	1,30	1,49		0,22		M. E.
n_γ = war nicht bestimmbar	0,47	0,48	0,55		14,2%		Σ. E.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Oxymethylencampher wurde durch rationelle Ausarbeitung der *Claisen*'schen Methode zu einem weniger schwer zugänglichen Körper gemacht.

2. Durch Behandlung von Oxymethylencampher mit Thionylchlorid konnte in guter Ausbeute Methylencampherchlorid erhalten werden.

3. Methylencampherchlorid reagiert gut mit Magnesium-Alkylen und — Arylen. Neben dieser Hauptreaktion laufen mehrere untergeordnete Nebenreaktionen.

Nach dieser neuen Methode wurden so zum erstenmal dargestellt und beschrieben:

a) Propylmethylencampher,
b) Isobutylmethylencampher,
c) Benzylmethylencampher,
d) Phenyläthylmethylencampher,
e) Phenylpropylmethylencampher,
f) α-Naphtylmethylencampher.

Ausserdem wurde die Synthese folgender Körper, die früher nur nach komplizierteren Methoden oder von zweifelhafter Reinheit dargestellt werden konnten, ausgeführt:

g) Methylmethylencampher,
h) Aethylmethylencampher,
i) Phenylmethylencampher,
k) Cyclohexylmethylencampher.

Nicht darstellbar war nach dieser Methode der noch unbekannte Allylmethylencampher. Die betreffenden Versuche ergaben einen Körper von anderem Typus.

4. Der Verlauf einiger Nebenreaktionen wurde untersucht.

5. Joddiphenyl und Diphenylmethanbromid wurden nach brauchbaren Methoden dargestellt und mit Magnesium in Reaktion gebracht. Der Verlauf der Reaktion zwischen diesen Magnesiumverbindungen und Methylencampherchlorid wurde aufgeklärt (Benzerythren; Tetraphenyläthan).

6. In Analogie mit den *Haller*'schen Reduktionsversuchen wurden durch Hydrierung der entsprechenden ungesättigten Verbindungen folgende Körper neu dargestellt und beschrieben:

l) Isoamylcampher,

m) Phenyläthylcampher,

und ausserdem der schon von *Rupe* und *Frisell* auf ganz anderem Wege erhaltene

n) Phenylpropylcampher.

7. Sämtliche neuen oder nach der neuen Methode dargestellten Körper und der Diphenylmethylencampher wurden in optischer Hinsicht aufs genaueste folgendermassen untersucht:

a) *polarimetrisch:*

α) Die festen Körper wurden mit den Wellenlängen der C, D, E, F-Linie in 10% Benzollösung polarisiert.

β) Die flüssigen Methylencampherderivate wurden in analoger Weise polarisiert und zwar:

α') in 10% Benzollösung,

β') in Substanz,

γ') teilweise in 10% alkoholischer Lösung.

b) *refraktrometrisch:*

Bei allen flüssigen Derivaten der gesättigten und ungesättigten Reihe wurde n_α, n_D, n_β, n_γ bestimmt und so die Werte für Exaltation und Dispersion festgestellt.

8. Das so gewonnene Beobachtungsmaterial wurde zu Tabellen verarbeitet.

Curriculum vitae.

Ich, Martin Iselin von Basel, bin geboren am 23. November 1890 in Riehen (Kt. Baselstadt) als ältester Sohn von Pfarrer Ludwig Emil Iselin und dessen Frau Louise geb. Tobler. Zunächst besuchte ich die Primarschule meines Geburtsortes, dann das untere und obere Gymnasium in Basel. Nachdem ich an dieser Anstalt im Frühjahr 1909 die Maturitätsprüfung bestanden hatte, wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert.

In den ersten Semestern studierte ich Philosophie und Naturwissenschaften auf breiterer Basis und arbeitete im anorganisch-chemischen Laboratorium unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. *Fichter*. Nach im Frühling 1911 bestandenem anorganischen Vorexamen verlegte ich das Schwergewicht auf das Studium der Chemie und trat im Sommersemester 1911 in die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Rupe* stehende organische Abteilung ein. Im Wintersemester 1911/12 setzte ich meine Studien an der Universität München fort. Für das Sommersemester 1912 war ich zur Erfüllung von militärischen Pflichten dispensiert. Nachdem ich die mir bis zum Wintersemester verbleibende freie Zeit zur Verbesserung der französischen Sprachkenntnisse in Genf benützt hatte, bezog ich im Herbst 1912 wieder die Universität Basel und war Vorlesungsassistent für organische Experimentalchemie. Im Frühjahr 1913 bestand ich das organische Vorexamen und benützte die drei folgenden Semester zur Ausarbeitung meiner Dissertation, deren experimentellen Teil ich im Juli 1914 abschliessen konnte. Seit dem Sommer 1913 arbeitete ich als Privatassistent im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. *Rupe*. Vom Ausbruch des europäischen Krieges im August 1914 bis zum Sommersemester 1915 stand ich im aktiven Militärdienste an der Grenze.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten in Basel: *Nietzki, Fichter, Rupe, Hagenbach, Kreis, Schmidt, Veillon, Preiswerk, Bernoulli, Zickendraht, Obermiller, Fischer †, Wernle, Wendland, Häberlin;* in München: *v. Baeyer, Prandtl, Dimroth, Wieland, Dieckmann, Strich.*

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus. Insbesondere ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *Rupe* für die vielen Belehrungen während meinen Studien und für die mannigfache Anregung und Förderung, die ich in erhöhtem Masse während meiner Assistentenzeit geniessen durfte, herzlich zu danken.